This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Chem. 428.45 41316

Harvard College Library

FROM

Chem. Lab.

7 March, 1898.

0 928

TRAITÉ
DE CHIMIE.

PARIS.
TYPOGRAPHIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,
RUE JACOB, 56.

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. HOEFER ET ESSLINGER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

TOME CINQUIÈME.

AVEC DES NOTES INDIQUANT LES SOURCES A CONSULTER,

PAR M. HOEFER.

PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

1849.

cd Chem 428.45

HARVARD COLLEGE
MAR 7 1898
LIBRARY.

Chem. Lab.
(V - VI)

TRAITÉ

DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique; les produits qui résultent de l'action réciproque de ces éléments, diffèrent donc de ceux que nous présente la nature inorganique. Si l'on parvenait à découvrir la cause de cette différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie organique. Mais cette théorie est tellement abstruse, que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins quant à présent. Néanmoins nous devons faire des efforts pour en approcher; car nous finirons par y arriver, ou bien nous serons arrêtés à une limite que nos investigations ne sauraient dépasser.

Tout corps vivant, considéré comme un objet de recherches chimiques, est un laboratoire dans lequel s'accomplissent une foule d'opérations chimiques, dont le résultat définitif est, d'une part, de produire tous les phénomènes dont l'ensemble constitue ce que nous appelons la *vie;* de l'autre part, d'entretenir ce laboratoire de manière à ce qu'il se développe pour ainsi dire depuis le premier atome jusqu'au dernier point de perfection; après quoi il commence à décliner. Les opérations se ralentissent alors de plus en plus, et finissent par cesser entièrement; et dès lors les éléments du corps auparavant animé commencent à obéir aux lois de la nature inorganique. Telles sont les conditions de tout corps vivant. L'espace de temps, pendant lequel durent ces phénomènes

de développement et de déclin, varie beaucoup; mais la vie, une fois commencée, parcourt ces deux périodes, puis elle cesse. Dans l'ignorance où nous sommes des lois qui régissent la nature vivante, il n'y a rien de contradictoire dans l'idée qu'un corps organique, arrivé à son point de perfection, pourrait continuer à être sans cesse affecté de la même manière par les mêmes matières et par les mêmes forces, et que, par conséquent, le période de sa décadence ne devrait pas nécessairement succéder à celui de son développement. Mais si nous tournons nos regards sur les groupes innombrables des différents êtres du monde vivant, nous voyons que l'expérience prouve absolument le contraire, et nous pouvons conclure de là que si nous connaissions parfaitement les lois qui régissent l'existence des êtres organisés, nous comprendrions que l'existence inaltérable d'un corps organique, sous l'influence prolongée des circonstances égales d'ailleurs, est une impossibilité physique, dont la cause dépend justement de ces lois.

Tout corps organique diffère, par conséquent, d'un corps inorganique, en ce que le premier a un commencement manifeste, suivi de son développement, de sa décadence et de sa destruction; tandis que le corps inorganique existait avant nous, et continue d'exister de telle manière que sa substance peut être altérée, mais non détruite.

A la vérité, les éléments de la nature organique sont aussi indestructibles; mais l'essence propre des corps organiques est détruite sans retour. L'individu qui meurt, et qui rend ses éléments à la nature inorganique, ne revient jamais. Il s'ensuit que l'essence du corps vivant ne repose pas sur ses éléments inorganiques, mais sur quelque autre principe, qui porte les éléments inorganiques communs à tous les corps vivants à coopérer à la production d'un résultat particulier, déterminé et différent pour chaque espèce.

Ce principe (que nous désignons par le nom de *force vitale* ou *assimilatrice*) n'est pas inhérent aux éléments inorganiques, et ne constitue pas une de leurs propriétés primordiales, telles que la pesanteur, l'impénétrabilité, la polarité électrique, etc.; mais nous ne saurions concevoir en quoi il consiste, comment il prend naissance, comment il finit. Nous pouvons donc prévoir que si le globe terrestre existait avec ses éléments inorganiques, sans la nature vivante, mais du reste dans les mêmes circonstances, il continuerait à subsister sans êtres organisés. Une force incompré-

hensible, étrangère à la nature morte, a introduit ce principe dans la masse inorganique; et cela s'est fait, non comme un effet du hasard, mais avec une sagesse admirable, et dans le but de produire des résultats déterminés et une succession non interrompue d'individus périssables, qui naissent les uns des autres, et parmi lesquels l'organisation détruite de ceux-ci sert à l'entretien de ceux-là. Tout ce qui tient à la nature organique annonce un but sage, et se manifeste comme le produit d'un entendement supérieur; et l'homme, en comparant les calculs qu'il fait pour atteindre un certain but, avec ceux qu'il trouve dans la composition de la nature organique, a été conduit à regarder sa faculté de penser et de calculer comme une image de cet être à qui il doit son existence. Cependant plus d'une fois la philosophie à vue courte a prétendu que tout était l'œuvre du hasard, et que les produits pouvaient seuls se perpétuer, en tant qu'ils avaient accidentellement acquis le pouvoir de se conserver et de se propager. Mais cette philosophie n'a pas compris que ce qu'elle désigne, dans la matière inerte, sous le nom de hasard, est une chose physiquement impossible. Tous les effets naissent de causes, ou sont produits par des forces; ces dernières (semblables à la volonté) tendent à se mettre en activité et à se satisfaire, pour arriver à un état de repos qui ne saurait être troublé, et qui ne peut être sujet à rien qui réponde à notre idée du hasard. Nous ne comprenons pas comment cette tendance de la matière inorganique à parvenir à un état de repos et d'indifférence, en neutralisant les forces antagonistes, sert à les maintenir dans une activité continuelle; mais nous voyons cette régularité calculée dans le mouvement des mondes; nos recherches nous conduisent tous les jours à de nouvelles connaissances sur la structure admirable des corps organiques; et il vaut mieux admirer la sagesse dont nous ne saurions sonder la profondeur, que vouloir nous élever avec une arrogance philosophique, et par de vaines arguties, à une connaissance supposée des choses qui seront probablement à jamais hors de la portée de notre entendement.

Ici on peut soulever une question en apparence en dehors du domaine de la chimie, mais qui, dans ces derniers temps, y a été rattachée, de même qu'elle se rapporte à ce qui précède. On se demande *si un corps vivant peut se produire sans graine et sans œuf*.

Cette question, soulevée à propos du principe de *Harvey*,

Omne vivum ex ovo, est devenue l'objet de nombreuses discussions. Toutes les recherches expérimentales, bien exécutées, semblent venir à l'appui de ce principe, bien qu'il y ait encore aujourd'hui des naturalistes distingués qui soutiennent le contraire. La formation de corps vivants, supposée accidentelle, sans graine ni œuf, a reçu le nom de *génération équivoque* ou *spontanée*, nom qui implique déjà une espèce de doute. La génération équivoque était, particulièrement dans ces derniers temps, provoquée par des phénomènes de destruction qui ont lieu dans des corps organiques morts : dans ces phénomènes de destruction naissent des myriades d'êtres vivants microscopiques, dont les uns appartiennent au règne animal et les autres au règne végétal ; ils contribuent à hâter la décomposition de la matière organique, ainsi que je le ferai voir à l'article *Putréfaction*. Or, on s'est assuré que l'air est imprégné des semences ou ovules invisibles de ces êtres microscopiques, et qu'on peut les exclure de l'air, qui n'en continue pas moins d'entretenir le mouvement de décomposition commencé ; on n'y voit plus alors naître d'êtres microscopiques. Cependant, on croit avoir constaté que, dans certains phénomènes de décomposition de substances végétales, comme dans la fermentation alcoolique, il se forme des corpuscules de nature végétale : dans ce cas, on considère la levure de bière comme une espèce de fungoïde (champignon de levure), qui se propagerait ensuite pendant la fermentation. Mais j'aurai plus loin l'occasion de prouver qu'on a été trop loin en tirant de là des conclusions étendues : cette prétendue propagation d'une espèce végétale n'est autre chose qu'une action chimique qui se renouvelle dans la liqueur, tant qu'il y reste encore de la matière. Évidemment, ce n'est pas un résultat de la fonction génératrice des globules du ferment : on n'a donc aucune raison d'admettre que, dans l'ordre actuel des choses, de nouveaux êtres prennent naissance spontanément, et sans la fécondation préalable d'êtres antérieurement existants.

J'ai déjà dit que le corps vivant, considéré chimiquement, est un foyer d'actions chimiques, exécutées par des instruments ou organes (1) qui sont chacun appropriés à la qualité du produit. C'est de là que la nature vivante a reçu le nom d'*organique :* cette

(1) *Organon* (ὄργανον en grec) signifie instrument. (*Note du traducteur.*)

dénomination s'applique aussi aux débris ou produits de corps vivants, jusqu'au moment où leurs éléments se combinent tout à fait conformément aux lois de la nature inorganique (1).

En parlant des différentes espèces de phénomènes, on se sert souvent du mot de *force vitale*. Il importe d'avoir une idée nette de ce qu'il faut entendre par cette expression. En général, on a admis dans tous les temps que c'est une force particulière qui réside dans la nature vivante, et l'emporte sur les forces unissant les éléments de la matière inorganique, et que cette force nouvelle détermine exclusivement les productions chimiques qu'on observe dans les corps vivants.

Cette opinion n'est certainement pas exacte, bien qu'elle s'appuie sur des arguments en apparence solides. Nous avons vu que la vie est un principe réellement étranger à la matière inerte: il ne s'y produit pas spontanément, et est inaccessible à nos investigations. Une fois fixé dans la matière, ce principe y fait naître les circonstances favorables au développement et à l'accroissement; mais de quelle manière? C'est un problème que nous ne saurons peut-être jamais résoudre. Si c'est là ce qu'on entend par force vitale, l'idée que nous nous faisons d'un principe actif, étranger à la matière, sera tout à fait exacte. Mais on va trop loin, si l'on veut étendre cette idée jusqu'à admettre que la force vitale se substitue aux puissances primordiales de la matière, de façon à les effacer complétement; car on parvient quelquefois, par un effet de l'art, à combiner les éléments inertes, pour former des composés identiques à ceux qui sont produits par l'action vitale, pourvu qu'on réussisse à les placer dans des conditions propres à faciliter le jeu nécessaire des éléments communs. La vie et la force vitale sont seulement aptes à faire naître ces conditions; mais les effets qui en résultent reposent sur les puissances fondamentales, tout à fait inséparables de la matière.

Dans la nature vivante il se manifeste sans doute des phénomènes physiques et chimiques, tellement différents de ceux de la nature inorganique, qu'on pouvait se croire autorisé à admettre

(1) Les chimistes et physiologistes français font une distinction importante entre le mot *organisé* et le mot *organique* : le premier s'applique aux corps actuellement vivants, tandis que le dernier se dit des corps où la vie peut être depuis longtemps éteinte. (*Note du traducteur.*)

une force vitale chimique : mais, en examinant les choses de plus près, nous reconnaîtrons facilement les effets des forces naturelles ordinaires, placées sous l'influence d'une multitude de conditions différentes qui ne se présentent que très-rarement, et dont la plupart ne s'offrent jamais dans la nature inorganique. Nous sommes certainement bien loin de comprendre comment les phénomènes de la vie s'accomplissent ; mais le peu que nous en savons montre clairement que si, dans les phénomènes de la chimie organique, on entend par force vitale autre chose qu'un concours particulier de circonstances différentes mettant en jeu les forces naturelles de la nature organique ; enfin, que si l'on entend par là une force chimique particulière, inhérente à la nature vivante, on commet une erreur : on substitue, comme dans tant d'autres cas, un mot à une idée, et on s'en contente, sans essayer de rien approfondir. Il devient bientôt évident qu'une seule force vitale ne suffirait pas pour nos explications : il faudrait admettre que non-seulement il existe une force vitale particulière pour chaque espèce d'êtres vivants, mais encore qu'après la cessation de la vie, les productions chimiques se forment avec le concours d'une pareille force ; car les éléments, avant d'arriver au mode de combinaison le plus simple et qui se retrouve dans la nature inorganique, présentent une série de transformations chimiques qui appartiennent toujours à l'ordre organique, mais qui présentent des caractères différents, suivant les influences de lumière, d'électricité, de chaleur, et le contact des réactifs chimiques ; et ces transformations donnent très-souvent des produits semblables à ceux que la nature vivante engendre directement, et, de plus, des combinaisons organiques nouvelles en plus grand nombre que n'en présente l'action chimique dont les corps vivants sont le théâtre.

L'électricité, la lumière, la chaleur et les réactifs chimiques, inégalement répartis, telles sont les conditions qui déterminent les éléments à donner naissance à des combinaisons organiques si variées : l'art cherche à imiter l'action vitale en se servant de ces conditions, bien que leur concours ne soit pas ici aussi parfait que dans la nature vivante.

En résumé, le principe inconnu que nous appelons *vie* prépare, d'une manière à nous incompréhensible, des conditions infiniment variées, qui servent au développement de l'affinité des éléments, et déterminent, par l'accession des éléments du dehors,

la formation de combinaisons nouvelles très-variées. Aux conditions indiquées il faut ajouter l'influence catalytique des corps (sur laquelle nous reviendrons plus bas), influence également active dans la nature organique.

ÉLÉMENTS ORGANIQUES ET MODE DE DÉVELOPPEMENT DES CORPS VIVANTS.

Il n'y a qu'un petit nombre d'éléments inorganiques qui entrent dans la composition des êtres vivants.

Le *carbone*, l'*hydrogène*, le *nitrogène* et l'*oxygène*, sont les éléments les plus ordinaires des corps organiques. Les uns, en petit nombre, se composent de carbone et d'hydrogène; les autres, en quantité plus considérable, sont formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; d'autres enfin, assez nombreux d'ailleurs, renferment, outre ces éléments, encore du nitrogène. Ces derniers composés se trouvent dans toutes les plantes, bien qu'ils n'y soient pas en abondance; ils entrent, au contraire, avec profusion dans la plupart des matières de nature animale. Dans quelques cas, beaucoup moins fréquents, il faut y joindre aussi le *soufre*, le *phosphore*, et même le *fer métallique* (ce dernier élément dans un cas au moins incontestable, la matière colorante rouge du sang des animaux). Si l'on tient compte de la composition de quelques conferves et algues marines, on pourrait aussi mettre l'iode au nombre des éléments organiques.

Nous devons ici établir nettement ce qu'il faut entendre par *composition organique* et par *corps végétaux* ou *animaux*, considérés dans leur intégrité. Le premier mot s'applique à la composition des corps particuliers qui forment les principes immédiats des végétaux et des animaux, tandis que les végétaux et animaux, considérés dans leur intégrité, renferment beaucoup d'autres principes combinés comme dans le monde inorganique, et qui sont en partie indispensables à l'accomplissement des phénomènes vitaux, en partie accidentels et non essentiels. De ce nombre sont différents sels, tels que le *chlorure sodique*, le *chlorure de potassique*, probablement accompagnés de quelques traces de *bromure* et *iodure sodiques*, qui souillent constamment le sel marin naturel; la *potasse* et la *soude*, combinées avec les acides *sulfurique* et *phosphorique* ainsi qu'avec des acides organiques; plus rare-

ment avec l'acide *silicique* ; la *chaux* et la *magnésie*, unies à l'*acide phosphorique* ainsi qu'à des acides organiques ; le *fluorure calcique*, en petites quantités. L'*alumine* entre assez rarement dans la composition des corps vivants ; on la rencontre cependant, combinée avec un acide organique, dans certaines plantes, par exemple, à l'état de tartrate aluminique dans le *lycopodium complanatum*. Quant aux oxydes métalliques, on rencontre constamment de petites quantités d'*oxydes ferrique* et *manganique* : ce dernier accompagne presque toujours le premier dans la nature. On y a aussi rencontré des traces d'oxyde cuivrique, et on en a conclu que cet oxyde était une partie constitutive de certaines matières organiques ; mais sa présence n'y est évidemment qu'accidentelle, comme celle de quelques autres oxydes métalliques.

Lorsqu'on brûle un corps organique à l'air libre, les corps fixes qui restent forment ce qu'on appelle la *cendre*. Mais la composition de la cendre ne fait nullement voir à quelle combinaison ces corps appartenaient dans la matière vivante ; car, pendant la combustion, les éléments réagissent les uns sur les autres pour former des composés nouveaux. C'est ainsi qu'on trouve, dans la cendre de presque toutes les plantes, du carbonate potassique et du carbonate calcique ; or aucune plante vivante ne contient du carbonate potassique, et rarement il y a du carbonate calcique. La potasse et la chaux étaient combinées avec des matières organiques, détruites par le feu.

Ainsi donc il y a, dans la nature organique, deux sortes d'éléments : les uns (carbone, hydrogène, nitrogène, oxygène, soufre, phosphore et fer) s'unissent entre eux pour former des composés organiques particuliers ; les autres, quoique jouant un rôle indispensable dans les corps vivants, n'entrent pas dans la composition des produits organiques proprement dits. Cependant les oxydes et les sels minéraux peuvent s'unir chimiquement à ces produits et en être séparés sans entraîner aucune altération ; c'est ainsi que, par exemple, la potasse et la chaux peuvent se combiner avec des acides organiques, le sucre avec du sel marin, etc. Il importe de tenir compte de cette distinction des éléments qui entrent dans la composition des corps vivants.

Les investigations sur le mode d'assimilation des éléments organiques sont du plus grand intérêt ; c'est là un sujet qui a provoqué autant de théories spéculatives que de recherches sérieuses,

Les premières sont, pour ainsi dire, étrangères à la matière qui nous occupe; mais comme on a commencé à en parler dans des ouvrages chimico-physiologiques, il n'est pas hors de propos d'en dire ici un mot. Dans ces investigations, on est allé jusqu'à franchir les limites de l'intelligence humaine : on a voulu savoir non-seulement comment les éléments organiques s'assimilent, mais encore comment ils ont été primitivement introduits dans les combinaisons organiques, et comment celles-ci sont ensuite arrivées au degré de développement où nous les voyons. C'est ainsi que, s'appuyant sur des notions géologiques, on a supposé que la surface du globe était couverte, par suite d'une génération équivoque, d'abord de végétaux, puis d'animaux les plus inférieurs, qui se seraient peu à peu transformés en espèces végétales et animales plus parfaites, et telles que nous les voyons maintenant, y compris l'homme. Mais cette hypothèse ne supporte pas l'examen de l'expérience. On n'a jamais pu encore découvrir une pareille transformation d'une espèce inférieure en une espèce supérieure. Chaque espèce, quelque importantes que soient les modifications que lui impriment des circonstances accidentelles, ou l'action continue de l'art, conserve toujours son caractère primordial; les modifications accidentelles tendent sans cesse à s'effacer, et la cause modificatrice ayant cessé, tout revient au type primitif. Chaque espèce se propage avec ses caractères, et ne peut se changer en aucune autre. Là où l'altération a été trop profonde, la faculté de propagation est détruite : des hybrides, provenant de deux espèces différentes, ne peuvent plus se perpétuer. L'expérience est donc décidément contraire à l'hypothèse que nous venons de rapporter. Aucune science ne saurait nous expliquer comment, par exemple, le premier couple de chaque espèce de mammifère a pris naissance sur le globe. Celui qui prétend pouvoir approfondir cette question à l'aide de la simple faculté de penser, ne jouit pas de toute la plénitude de sa raison. Ce qui est vrai pour les mammifères s'applique aussi à tout être vivant, bien que la chose ne saute pas autant aux yeux pour les organisations inférieures que pour les organisations supérieures. Enfin, tout homme habitué à réfléchir sur ces questions doit être convaincu de l'impossibilité de les résoudre; et, sur l'origine mystérieuse de la vie, il s'en tiendra aux premiers versets de la Genèse.

Mais si l'on demande à connaître ce qui se passe continuellement sous nos yeux, on n'a qu'à rechercher comment les corps élémentaires pénètrent dans les plantes; car les animaux empruntent à celles-ci ainsi qu'à d'autres animaux les matières nécessaires à leur développement.

Les plantes ont, comme nous savons, une racine qui les fixe au sol ou à des objets tenant au sol. De cette racine part le végétal, de nature très-variée, qui est la plupart du temps coloré en vert. La racine descend dans le sol, tandis que la tige s'élève dans l'air; et c'est à la fois au sol et à l'air que la plante emprunte ses matériaux.

La racine se divise, et envoie des ramifications dans toutes les directions. Chaque ramification se termine par un organe particulier, la spongiole, douée d'une faculté qui manque à la fibre radiculaire dont on a coupé l'extrémité. Cette faculté consiste à absorber, avec une sorte de discernement, le liquide qui entoure la spongiole; ce liquide chemine ensuite, plus ou moins conformément aux lois de la pesanteur, à travers les branches de la racine, pour pénétrer dans le tronc, les rameaux et les feuilles. Ce liquide renferme de petites quantités de substances solubles qui existent dans la terre; ce sont en partie des sels minéraux, en partie des débris de plantes et d'animaux, souvent combinés avec de la potasse, de la soude et de la chaux, débris organiques qui, sous forme d'humus, se trouvent ordinairement mêlés à la couche superficielle du sol. L'eau, en dissolvant ces matières, humecte la terre, et pénètre jusqu'au point où elle est absorbée par les racines profondes, tandis que l'humidité diminue à la surface, par suite de l'évaporation.

La faculté absorbante des spongioles, à l'extrémité du chevelu des racines, ressemble beaucoup à la capillarité; mais ce n'est pas la force capillaire qui agit ici, ou du moins elle n'est pas seule en jeu, car elle n'agit que dans des tuyaux vides, et elle cesse d'agir dès que ceux-ci se sont remplis. On ignore aussi la part d'action qui revient ici à l'endosmose. L'endosmose intervient dans beaucoup de phénomènes vitaux; elle consiste en ce qu'une membrane, interposée entre deux liquides tenant en dissolution des matières différentes, laisse passer l'un et l'autre liquide, mais de telle façon que le liquide moins concentré arrive en bien plus grande quantité dans le liquide plus concentré, que celui-ci n'ar-

rive dans l'autre. Il semblerait donc que le liquide faible est absorbé, et se dirige seul vers le liquide concentré.

Les spongioles des racines possèdent, en outre, la singulière propriété de ne pas absorber un liquide tel qu'il est, mais de faire une espèce de choix, en ne prenant que l'eau tenant en dissolution certaines matières, et en laissant d'autres qui forment ainsi une solution plus concentrée avec le même liquide où la plante se trouvait plongée. Nous ne connaissons aucun autre exemple d'une pareille séparation, qui nous paraît inexplicable; mais elle est réelle, ainsi que *Th. de Saussure* l'a démontré par de nombreuses expériences, dont je parlerai plus bas. Cette absorption, exercée par les extrémités des racines, n'implique pas la faculté de rejeter les matières nuisibles au végétal; l'expérience a fait voir, en effet, que ces matières sont souvent absorbées avec facilité, tandis que d'autres, en apparence tout à fait inoffensives, restent exclues. Dès que la spongiole est coupée, cette singulière faculté absorbante n'existe plus : le moignon absorbe, sans altération, toute espèce de liquides.

Nous venons de voir comment les matériaux de la vie végétale arrivent par les racines. Ces matériaux sont dissous dans de grandes quantités d'eau qui s'évapore ensuite par l'intermédiaire des expansions foliacées de la plante. De leur côté, celles-ci, colorées en vert par un corps particulier, la chlorophylle, exercent sur l'air environnant une action chimique qui fournit encore à la plante des éléments inorganiques. Le gaz acide carbonique de l'air se décompose par là en gaz oxygène et en carbone, qui est pris par la plante. Je reviendrai plus bas sur ce phénomène, dont il a été déjà question dans le tome I, p. 353.

Telle est, en abrégé, la partie physiologique de ces phénomènes. Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans plus de détails; car la structure intime des corps vivants, et les fonctions qui s'y accomplissent, telle que la circulation, etc., appartiennent à une science autre que la chimie, bien que cette science, pour l'explication d'un grand nombre de faits, réclame le concours de la chimie et de la physique.

Voici ce que nous avons à dire relativement à l'absorption de chaque élément par les végétaux :

1. *Carbone.* Nous venons de voir comment les parties vertes des plantes s'approprient le carbone du gaz acide carbonique de

l'air. Les plantes aquatiques exercent la même action sur l'acide carbonique dissous dans l'eau. Mais cette action décomposante exige l'intervention de la lumière ; elle est la plus rapide à la lumière directe du soleil, et un peu plus lente à la lumière diffuse. *Liebig* établit en principe que c'est là l'unique voie par laquelle les plantes se procurent du carbone, et il suppose que les racines ont un but tout à la fois mécanique et physiologique : le premier est de fixer les plantes au sol, et le dernier de pomper de la terre l'eau et les substances qui s'y trouvent dissoutes. Il allègue, à l'appui de son opinion, qu'il y a des plantes qui évidemment ne peuvent se procurer le carbone qu'au moyen des expansions foliacées ; tels sont les lichens qui croissent sur les montagnes arides, et les végétaux aériens, dépourvus de racines proprement dites : d'un autre côté, les débris organiques, particulièrement l'ulmine et l'acide ulmique, contenus dans la couche superficielle du sol, sont très-peu solubles ou insolubles dans l'eau, de manière qu'on peut négliger leur présence dans l'eau absorbée. Cette opinion, si évidemment contraire à ce que l'expérience nous apprend sur les effets avantageux obtenus par les débris organiques employés comme engrais, a trouvé de nombreux partisans ; et beaucoup d'entre eux la vantent comme une des plus importantes découvertes de la physiologie. Mais elle n'a point été généralement reconnue par les savants, bien que *Liebig* expliquât plus tard comment l'engrais contribue à l'augmentation du carbone des plantes par l'intermédiaire du gaz acide carbonique, qui se développe par suite d'une décomposition de la matière organique du terroir, et devient ainsi immédiatement accessible aux végétaux. Cependant, d'après son opinion même, la principale action des engrais consiste à rendre au sol les substances inorganiques qui lui sont enlevées par la végétation. Dès le principe, *Liebig* était obligé d'admettre une exception en faveur de la germination et du développement de la radicule, jusqu'au moment où les cotylédons commencent à se colorer en vert. Suivant les idées de *Liebig*, tout accroissement des végétaux dans l'obscurité serait impossible ; car la chlorophylle se forme d'abord sous l'influence de la lumière solaire, qui aide ensuite à décomposer l'acide carbonique de l'air. Or, on connaît depuis bien longtemps la culture de végétaux, tels que l'asperge, la chicorée (barbe de capucin), etc., qui croissent très-bien dans un endroit obscur, en demeurant inco-

lores et n'absorbant pas une trace de carbone par la décomposition de l'acide carbonique de l'air, sous l'influence de la chlorophylle et de la lumière. Ainsi donc, l'opinion d'après laquelle les plantes ne se procurent leur carbone que par la matière colorante verte, décomposant l'acide carbonique de l'atmosphère, est évidemment inexacte, parce qu'elle est trop exclusive; et *Boussingault*, un des agronomes les plus raisonnables de notre temps, dit avec vérité que « ceux qui font venir du sol tout le carbone des plantes, se trompent autant que ceux qui le font venir exclusivement de l'air. Les plantes empruntent bien plus à l'air que les premiers ne se l'imaginent; mais elles retirent aussi de la terre, indépendamment des matières purement inorganiques constituant la cendre, beaucoup plus de substances organiques que les derniers ne veulent l'accorder. »

2. *Hydrogène*. Il est hors de doute que l'hydrogène des plantes a pour source l'eau; mais ce n'est probablement pas la source unique. D'après ce qui vient d'être dit, savoir, que du carbone arrive aussi aux végétaux par les racines, il est évident que cet élément n'y arrive pas seul, mais uni à de l'hydrogène, à de l'oxygène, et quelquefois même à du nitrogène; et c'est probablement cet hydrogène qui forme en grande partie celui contenu dans les principes organiques des végétaux.

Les parties vertes des plantes s'approprient, comme on sait, le carbone de l'acide carbonique de l'air; il résulte de là que ce carbone entre dans une combinaison organique. On a donc beaucoup de raisons pour soupçonner que ce n'est pas seulement l'acide carbonique qui se décompose en carbone et en gaz oxygène, mais que cette décomposition s'applique tout à la fois à l'acide carbonique et à l'eau, et que l'oxygène s'en dégage à l'état de gaz, à peu près dans la même qualité que l'acide carbonique seul aurait pu fournir; le produit qui résulte de cette action chimique devient alors une combinaison de carbone et d'hydrogène avec l'oxygène qui reste.

3. *Nitrogène*. Nous ignorons bien davantage comment le nitrogène arrive dans les plantes. Les plantes et les animaux vivent entourés d'air, contenant, dans l'état d'humidité ordinaire, 78,5 pour cent de son volume de gaz nitrogène. Il est donc facile de comprendre que le nitrogène des corps vivants dérive de l'air. Mais lors même que ceci serait exact, il n'est pas aisé d'en donner l'explication. Le nitrogène de l'air se trouve, comme nous savons,

dans un état allotropique semblable à celui du silicium, du chrôme, du titane, etc., fortement calcinés, état qui ne paraît pas lui permettre de se combiner avec d'autres corps. Lors donc que le nitrogène est ainsi enlevé à l'air, il faut que la nature ait des moyens pour faire passer ce gaz (dans des conditions dont nous n'avons pas une connaissance certaine) de cet état allotropique indifférent, dans un autre plus apte à lui faire subir des combinaisons.

Liebig admet que le nitrogène des plantes ne provient que de l'ammoniaque, seule forme sous laquelle le nitrogène puisse pénétrer dans les plantes, et que l'ammoniaque passe ainsi dans les corps organiques nitrogénés. Ayant trouvé de petites quantités d'ammoniaque dans l'eau de pluie, il admet que l'eau de pluie entraîne annuellement beaucoup plus de gaz ammoniacal qu'il n'en faudrait, lors même que la terre serait couverte de riches moissons, dont les graines mûres contiendraient plusieurs quintaux de nitrogène en poids. Cependant *Mulder* a montré que l'opinion de *Liebig*, relative à l'énorme quantité d'ammoniaque contenue dans l'air, est tout à fait arbitraire. Suivant les expériences de *Gräger*, l'eau de pluie contient à peu près la même quantité d'ammoniaque, soit que l'eau ait été recueillie après un temps sec ou après un temps humide, entretenu par des pluies fréquentes durant plusieurs jours; mais cette quantité est toujours beaucoup plus petite que *Liebig* ne le suppose dans ses calculs. L'opinion de *Liebig* a encore contre elle une expérience de *Boussingault*, d'après laquelle les graminées ne donnent pas de graines dans un terrain privé de corps nitrogénés, tandis que les légumineuses, telles que les pois, les haricots, le trèfle, en donnent. Le froment et l'avoine, après la floraison, se fanaient sans donner de semences, et la plante desséchée renfermait exactement la même quantité de nitrogène qui était contenue dans les graines semées: il y manquait donc le nitrogène nécessaire à la formation des semences. Les pois, les haricots et le trèfle se développaient beaucoup moins bien dans un sol privé de matières nitrogénées; cependant ils produisirent des graines capables de germer, et l'analyse fit voir que le nitrogène de la plante mûre était le double de celui de la graine semée. Il semble résulter de là que les graminées ont besoin d'absorber, par les racines, des matières nitrogénées, tandis que les légumineuses peuvent aussi emprunter à l'atmosphère des petites quantités de nitrogène. *Wiegmann* et *Polstorff* semèrent

du cresson, *lepidium sativum*, dans des fils de platine minces, très-divisés, et arrosés d'eau exempte d'ammoniaque. La plante se développa parfaitement bien ; elle donna des graines capables de germer, et dont le nitrogène devait par conséquent être emprunté à l'air.

Liebig attribue l'action des débris animaux comme engrais à la production ammoniacale ; l'ammoniaque est prise, par les racines des végétaux, sous forme de sels ammoniacaux, qui se transforment ensuite, de diverses manières, en corps organiques nitrogénés. Depuis que cette opinion a été établie, l'attention s'est bien plus qu'autrefois fixée sur l'action des sels ammoniacaux, et leur utilité dans la végétation a été complétement démontrée.

Mais ceci ne nous apprend pas, et aucune expérience n'a fait savoir si le nitrogène ne peut pénétrer dans les végétaux que sous forme d'ammoniaque ou d'un sel ammoniac. Cette possibilité d'ailleurs ne doit pas exclure d'autres formes sous lesquelles des corps nitrogénés pourraient être absorbés par les racines, et servir à la végétation. Il résulte du moins des expériences de *Boussingault* que les principes nitrogénés des semences sont employés par le végétal pendant sa germination. Le nitrate potassique agit plus favorablement, dans les engrais, que le sulfate ou chlorure potassique ; et comme cette action ne saurait être attribuée à l'alcali, commun à l'un et à l'autre sel, on doit admettre que les nitrates sont encore une de ces formes sous lesquelles le nitrogène peut être amené aux végétaux.

Bien que le nitrogène des matières organiques retourne, par la décomposition de celles-ci, dans le règne végétal, il doit, personne ne l'ignore, s'en perdre beaucoup ; et, pour que la masse n'en diminue pas continuellement, il faut qu'il y ait une voie par laquelle il s'enlève de nouveau à l'atmosphère. On ignore dans quelle proportion ces pertes peuvent être réparées par les plantes qui, comme celles de la classe des didynames et tétradynames, ont la faculté de s'approprier le nitrogène de l'air ; car on ne sait pas dans quel rapport numérique ces plantes se trouvent vis-à-vis de celles qui n'ont pas cette faculté. On s'est, en outre, demandé si le nitrogène de l'air ne pourrait s'unir, par voie purement inorganique, à l'hydrogène de l'eau pour former de l'ammoniaque qui passerait ensuite dans les végétaux.

Il y a des expériences qui sont en faveur de ce phénomène. *Che-*

vallier découvrit, en 1827, qu'en suspendant du papier de tournesol faiblement rougi dans un flacon contenant de la limaille de fer humide, on le voit, au bout de 8 à 12 heures, bleuir faiblement : le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau, pendant que l'hydrogène se combine avec le nitrogène de l'air pour former l'ammoniaque qui s'évapore, et réagit sur le papier de tournesol. *Chevallier* essaya d'expliquer ce fait, en supposant que l'oxyde ferrique, à l'état divisé, renferme constamment de petites quantités d'ammoniaque. Mais cette explication n'a pas été trouvée exacte ; car le papier de tournesol rougi, plongé dans un flacon humide, bleuit lors même que ce flacon ne renferme pas de limaille de fer : l'ammoniaque qui se forme ainsi est due à la destruction d'une matière colorante nitrogénée contenue dans le tournesol. Plus tard, *Sarzeau* a montré que le sulfate ferreux cristallisé qui s'est suroxydé à l'air, en se recouvrant d'un soussel ferrique jaune, renferme dans ce dernier de l'ammoniaque qu'on peut facilement reconnaître en l'expulsant par de l'hydrate potassique. Enfin *Mulder* a fait voir, par des expériences, que plusieurs corps organiques non nitrogénés, à l'état humide, renfermés dans un vase fermé, et laissés quelque temps au contact de l'air, absorbent de l'oxygène, et forment de l'ammoniaque qui se combine avec le produit d'oxydation : l'ammoniaque peut en être chassée par l'hydrate potassique. Il paraît donc en effet qu'il se forme de petites quantités d'ammoniaque, lorsque des matières humides, tant organiques qu'inorganiques, absorbent de l'oxygène de l'air, et que, dans la plupart des cas, cette ammoniaque reste unie au produit d'oxydation : l'acte de putréfaction serait donc lui-même un moyen propre à pourvoir continuellement l'écorce superficielle du sol de petites quantités d'ammoniaque formée aux dépens de l'air, et dans les cas où les substances en putréfaction ne contiendraient pas primitivement de nitrogène. Nous y reviendrons à l'article *Putréfaction des matières végétales*.

4. *Oxygène*. Cet élément est évidemment emprunté à l'air ainsi qu'au sol, en tant que celui-ci renferme des combinaisons organiques hydro-carbo-oxygénées. Il entre dans tout ce qui pénètre dans les végétaux.

5. *Soufre*. Cet élément est essentiel aux végétaux aussi bien qu'aux animaux, et il ne pourrait manquer dans aucun individu. Les plantes renferment, comme principe immédiat, une substance

analogue au blanc d'œuf, l'albumine; le soufre, quoiqu'en très-petite quantité, est un des éléments de cette substance. Certaines plantes, particulièrement celles de la classe des tétradynames (famille des *crucifères*), renferment plus de soufre que les autres; celui-ci entre encore dans la composition d'autres matières végétales. L'existence du soufre dans les végétaux s'explique naturellement par les sulfates que la terre contient en petite quantité, qui se décomposent de telle façon que leur base se porte sur certaines combinaisons organiques, tandis que l'acide sulfurique, réduit à l'état de soufre, s'unit à d'autres combinaisons. De petites quantités de sulfates existent dans les terrains meubles, ainsi que dissous dans les eaux de source et de mer.

Il est résulté, de diverses expériences, que les graines de crucifères étant semées dans une poudre exempte de tout composé de soufre, arrosées d'eau pure, et développées sous des cloches de verre, renfermaient plus de soufre qu'il n'y en avait dans les graines semées. Les dernières expériences à cet égard ont été faites par *Vogel* jeune, en 1844. Il sema des graines de cresson, *lepidium sativum* (dont il avait dosé le soufre par l'analyse d'une quantité égale de graines de même espèce), dans du verre pilé, exempt de sulfate ou de tout autre composé sulfuré; il les arrosa d'eau distillée, les recouvrit d'une cloche de verre, et analysa l'air de la chambre, de manière à en déterminer le soufre : à cet effet, il fit passer de grandes masses d'air à travers une solution aqueuse de sulfate cuivrique, sans obtenir la moindre réaction de soufre. Quelques mois après, on fit dessécher la plante adulte avec ses graines mûres, pourvues d'embryon, et on les brûla avec un mélange de nitre et de carbonate potassique; il en résulta qu'il s'était produit le double d'acide sulfurique que n'en contenaient les semences. Le cresson, qui s'était développé en même temps à l'air libre, dans une bonne terre de jardin, était bien plus beau, plus tôt mûr, et contenait cinq fois plus de soufre que les semences. Le cresson, développé dans du verre pilé, renfermait 0,63 pour cent de soufre, tandis que celui qui avait crû dans la terre de jardin en contenait 1,34 pour cent en poids, à l'état sec.

Ces expériences démontrent, ou que le soufre n'est pas un corps simple, ou que la source qui fournissait le soufre est restée inconnue, malgré tous les soins qu'on a pris pour la découvrir.

Cette dernière considération est donnée par *Vogel* lui-même comme la plus probable.

6. *Phosphore.* Les animaux renferment des matières dans lesquelles le phosphore existe sous une autre forme que sous celle d'acide phosphorique. Les animaux, aussi bien que les plantes, renferment, dans toutes les parties de leurs tissus et sucs, des phosphates, particulièrement du phosphate calcique, mêlé de quelques traces de phosphate magnésique. Ces sels terreux passent des végétaux aux animaux, dont ils constituent en grande partie les os. Quand on considère la quantité de ces phosphates contenus dans les os des animaux et dans les semences des céréales, qui les tirent sans cesse du sol, on s'étonne que ces sels terreux suffisent à l'absorption qu'en font annuellement les céréales. Il est certain que ces sels, qui chez les herbivores ne restent pas tous dans les os, s'en vont par les excréments, que le cultivateur recueille soigneusement et répand dans les champs ; c'est ainsi que les phosphates terreux, sous forme d'engrais, contribuent de nouveau à la végétation. Cependant il s'en perd toujours une portion, savoir, celle qui passe dans les os des animaux, et qui, transportée dans d'autres lieux, revient rarement à l'état d'engrais au sol qui l'a fournie. C'est ainsi que ces sels, si utiles à la vie végétale, devraient peu à peu disparaître des champs et des prairies. L'expérience a aussi démontré que la poudre d'os calcinés, qui d'ailleurs ne renferme rien d'organique, contribue, dans beaucoup de cas, à augmenter la fertilité des champs de blé : cette action est donc entièrement due à la présence de ces sels, indispensable à l'accroissement des céréales. Il résulte des analyses qu'on a faites récemment de plusieurs roches, où généralement l'on ne supposait pas l'existence de l'acide phosphorique, que cet acide, probablement à l'état de phosphate calcique ou magnésique, se trouvait accidentellement dans un grand nombre de ces roches, même dans le granite et le gneis ; on en reconnaissait rarement la présence, parce qu'on n'y dirigeait pas l'analyse ; et quelquefois cet acide était si difficile à découvrir et à séparer, qu'il échappait même à ceux qui le cherchaient. C'est là une découverte qui vient d'être faite par *Fownes*. Il semble s'ensuivre que ces sels, si indispensables à tous les êtres vivants, sont bien plus répandus sur la croûte terrestre, qu'on ne l'a cru jusqu'à présent.

Il est vrai que ce fait est nié par quelques chimistes, dont l'a-

nalyse a été négative. Mais les fougères qui croissent sur les rochers, et qui les recouvrent d'une mince couche organique, contiennent, dans leurs cendres, des quantités assez notables de phosphates terreux : ces derniers ne peuvent donc venir que des roches sur lesquelles les fougères croissent; et puisque le végétal réussit à s'en emparer, il faut que la science réussisse aussi à les reconnaître (1).

On n'a pas encore examiné d'une manière suffisante comment ces sels terreux insolubles acquièrent un état de dissolution qui leur permette de pénétrer dans les plantes. L'eau, qui contient de l'acide carbonique, les dissout en petite quantité; l'eau, chargée de certaines matières organiques, a la même propriété dissolvante; mais on manque, à cet égard, de recherches plus précises.

7. *Fluor*. Ce corps halogène accompagne, à l'état de fluorure calcique, les phosphates terreux dont nous venons de parler, et passe ainsi du règne inorganique au règne organique. Il est difficile de décider s'il est essentiel aux êtres vivants, ou s'il peut être considéré comme un mélange accidentel, non indispensable. Le phosphate calcique, tel qu'il existe cristallisé dans le règne inorganique, est un sel double, composé de 1 atome de fluorure calcique et de 3 atomes de sous-phosphate calcique $= \mathrm{CaF} + 3\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^3\dddot{\mathrm{P}}$; il contient $7\frac{2}{3}$ pour cent de fluorure calcique, qui s'y trouve souvent, en plus ou moins grande partie, remplacé par des quantités équivalentes de chlorure calcique. Le sel terreux pulvérisé, étant exposé à l'humidité du sol, abandonne peu à peu le chlorure et laisse le phosphate calcique, où le fluorure calcique se trouve diminué en proportion. C'est pourquoi sans doute le phos-

(1) Dans les terrains sédimentaires, le carbonate calcaire se trouve quelquefois uni à du phosphate. Or, suivant *Bischof*, ce dernier sel provient, sous forme d'apatite, de certaines roches primitives, telles que le granite, le basalte, le micaschiste, le trapp, le phonolithe, la ponce, l'obsidienne, le hornblende, l'augite, etc. D'après *G. Rose*, on peut considérer l'apatite comme une combinaison de 1 atome de chlorure et de fluorure calciques avec 3 atomes de sous-phosphate calcique. Mais ce n'est pas seulement du phosphate calcaire, mais encore du phosphate magnésique, qu'on rencontre dans les plantes. Ainsi les graines du *pinus sylvestris* et du *pinus picea* contiennent des quantités notables de phosphate magnésique. De quelle roche faut-il le faire dériver? *Bischof* en attribue l'origine à l'apatite talqueuse et à la magnésite, minéraux beaucoup plus rares que l'apatite proprement dite. Celle-ci paraît se dissoudre dans 393,000 parties d'eau saturée d'acide carbonique, et, après une forte agitation, dans 96,570 parties. (*Note du traducteur.*)

phate calcique, retiré des corps organiques, ne renferme que des traces de fluorure calcique.

Les ossements fossiles, provenant d'animaux depuis longtemps disparus du globe, contiennent souvent beaucoup plus de fluorure calcique que les espèces animales actuellement vivantes. On attribue ordinairement cette circonstance à une transformation qui se serait opérée à la longue par l'intermédiaire de liquides fluorifères. Mais on pourrait aussi admettre que le phosphate calcaire naturel du monde antédiluvien renfermait une plus grande quantité de fluorure calcique; et que la quantité de ce dernier sel, entrant dans les êtres organisés et en sortant, a été tellement diminuée par ce passage alternatif et continuel, que le phosphate calcaire, tel qu'il est actuellement absorbé du sol, ne conserve plus qu'une partie de la quantité primitive de fluorure. Ce n'est là cependant qu'une hypothèse, soumise au contrôle de recherches ultérieures. On pourrait y ajouter encore que, même dans les ossements fossiles, la quantité de fluorure calcique, à quelques rares exceptions près, ne s'élève pas à $7\frac{2}{3}$ pour cent, correspondant à la formule : $CaF + \dot{C}a^3 \dddot{P}$.

8. *Alcalis, terres, oxydes métalliques* et *sels inorganiques*. Pour faire comprendre la source de ces corps, et la manière dont des matières arrivent dans l'intérieur des végétaux par l'action des racines, il faut auparavant donner une idée générale de la composition de la couche la plus superficielle du globe. Ce que nous appelons vulgairement *terre* ou *terreau* est un mélange de plusieurs roches en poudre plus ou moins fine, contenant des détritus de végétaux et d'animaux. La nature de cette terre est donc très-variable, en raison même des roches dont elle se compose. Ainsi, la poudre qui la constitue peut être un sable de granite ou de gneis, ce qui arrive dans les contrées où prédominent ces roches primitives, ou un mélange de sable de granite avec un excès de poussière de roches plus récentes, dans des proportions variables. Souvent ce mélange contient une si grande quantité d'argile, que la terre en acquiert les propriétés principales de l'argile. Celle-ci provient de la décomposition chimique de roches riches en feldspath, dont l'alcali (potasse) a été, en grande partie, entraîné par l'eau avec une portion de silice : le résidu a passé à l'état de silicate aluminique très-divisé, retenant en combinaison chimique

une petite quantité de silicate potassique, qui s'élève à environ 4 pour cent du poids de l'argile. Ce silicate aluminique aqueux se délaye facilement dans l'eau qui l'entraîne dans des bassins plus ou moins étendus, et s'y dépose peu à peu en recouvrant le sol d'une couche d'argile. Quand on délaye une semblable terre dans de l'eau, l'argile en même temps que les détritus organiques s'y tiennent en suspension, de manière qu'on peut, par la lavage, les séparer des parties plus pesantes. En soumettant ces dernières à l'examen microscopique, on y reconnaît des grains de quartz, de feldspath, des lamelles de mica, des fragments de schiste argileux, de carbonate calcaire, de corail, de coquilles, etc., variant selon la roche qui était, sous forme de poudre, mêlée à l'argile. Il est rare que ce mélange ne consiste qu'en grains de quartz; et lors même qu'il en serait ainsi, ce sable n'est pas tout à fait exempt de minéraux renfermant de la potasse ou de la chaux. *Wiegmann* et *Polstorff* entreprirent l'expérience suivante : ils firent bouillir dans de l'acide chlorhydrique des grains de quartz blancs, choisis; et, après les avoir desséchés, ils y semèrent, à différentes reprises, du seigle, de l'avoine, des vesces, du sarrasin, etc., et les arrosèrent d'eau distillée. Ces plantes germèrent et se développèrent, quoique chétivement, et sans donner de fruits. Puis, après leur dessiccation et combustion, elles donnèrent le double de la cendre des graines. Cette circonstance provoqua une analyse du sable employé, qui donna, pour composition, $\frac{1}{3}$ pour cent de potasse, $\frac{1}{2}$ pour cent de chaux, et 98 pour cent d'acide silicique; le reste étant de l'argile, de l'oxyde ferrique et de la terre magnésienne. Il est à remarquer que, si petite que fût la quantité de potasse et de chaux, et bien que l'acide chlorhydrique bouillant n'ait pu s'en emparer, les plantes étaient parvenues à se l'approprier.

Il est inutile d'insister ici sur les particularités que présentent les terres provenant de roches secondaires, de roches tertiaires, de carapaces siliceuses d'infusoires, etc.; car nous n'avons pas l'intention de décrire les différences de composition des terreaux; nous voulons seulement faire connaître l'influence des éléments minéraux sur la vie végétale.

Les minéraux, dont la poudre constitue les terrains meubles, contiennent de l'acide silicique, de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer, souvent des oxydes de

manganèse, et assez fréquemment aussi de l'acide carbonique uni à de la chaux, à une petite quantité de magnésie, ainsi qu'à des oxydes ferreux et manganeux. Ces derniers peuvent prédominer dans certaines localités; mais ce sont les silicates de ces bases qui constituent la plus grande partie de la croûte terrestre. Ces silicates se trouvent cependant dans l'état allotropique indifférent qu'impliquent les radicaux et leurs oxydes β; et dans cet état ils résistent à l'action décomposante des acides.

Partout on voit de l'eau sourdre de la profondeur des couches inférieures du sol; cette eau renferme de petites quantités de sel marin, de sulfates, de l'acide carbonique dissolvant de la chaux et de la magnésie. C'est pourquoi les couches inférieures du sol sont toujours humides, même dans les saisons où règne une sécheresse constante; et, en creusant des fosses profondes, l'eau s'y accumule. C'est cette eau qu'on obtient dans les puits creusés, là où des sources jaillissantes manquent; c'est de là que viennent, dans le sol, les sels solubles qui, d'après nos suppositions, devraient à la longue être enlevés par les eaux de pluie. Les agronomes savent très-bien que cette eau, qui s'élève des profondeurs de la terre, est si abondante dans quelques endroits, qu'il faut la détourner par des fosses ouvertes ou fermées, pour l'empêcher d'exercer sur la culture une influence fâcheuse. Mais là où cet inconvénient n'existe pas, elle amène les sels solubles nécessaires à la vie végétale, et dont la quantité serait autrement peu à peu épuisée par la culture. La mer (voir tome I, page 401) fournit aussi à la terre son contingent de sels solubles; car tous les sels qui sont dissous dans l'eau de mer arrivent, sous forme d'une poussière très-fine, invisible, dans l'air où ils sont transportés par les vents, et tombent, par un temps calme, soit à l'état de poudre très-fine, soit à l'état de dissolution pendant la pluie. Cette source de sels est d'autant plus riche, qu'on se trouve plus rapproché des côtes. C'est pourquoi le sel marin ne manque jamais dans la terre, et on le rencontre dans tous les végétaux et animaux. On comprend aisément que les sels solubles, contenus dans la terre, sont pris d'abord par l'eau dont la terre est imprégnée; que de là ils sont absorbés par les racines, et passent dans l'économie des plantes. Les plantes renferment, en outre, beaucoup de potasse, de chaux, de magnésie et d'oxyde ferrique, unis à des acides organiques, ainsi que de la silice et des silicates;

mais on ne comprend pas aussi facilement comment ces combinaisons y arrivent.

Nous avons vu que les minéraux où ces bases existent se rencontrent dans la terre sous forme pulvérulente, mais dans un état isomérique tel, que les réactifs chimiques les plus puissants n'y exercent aucune action décomposante par la voie humide. Cependant leur origine n'est pas douteuse.

Struve a montré expérimentalement que l'eau contenant de l'acide carbonique, et soumise à une forte pression, produit à la longue ce que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, aidés de la chaleur, pourraient produire en peu de temps ; et que par conséquent ces minéraux éprouvent dans le sol, de la part de l'eau contenant de l'acide carbonique (et toute eau qui s'y trouve en contient des quantités plus ou moins grandes), une décomposition lente qui permet aux végétaux de s'approprier les bases et l'acide silicique, ainsi transformés dans l'état α.

Mais quand on songe à la multitude de lichens qui croissent souvent sur les parois verticales des rochers, sans être entourés d'aucune couche de terrain propre à retenir de l'eau contenant de l'acide carbonique, et quand on trouve ensuite que les cendres de ces masses de lichens renferment de la potasse, de la chaux, de l'acide silicique, des phosphates, etc., on doit reconnaître que la nature, en s'appropriant ces corps, se sert d'un moyen que nous n'avons pas encore réussi à découvrir, et qui probablement réside dans les racines des végétaux. Des recherches ultérieures éclairciront cette question.

Nous voyons, d'après tout cela, que la nature pourvoit elle-même à ses besoins pour organiser les éléments minéraux. Mais ces minéraux sont trop parcimonieusement répandus, et souvent ne suffisent pas au cultivateur qui s'efforce à obtenir de riches récoltes. Aussi trouve-t-il, dans beaucoup de cas, très-avantageux de donner à la terre ce qui lui manque : c'est là le but de l'emploi du sel marin, des cendres, et du phosphate calcique, en guise d'engrais.

La chaux, la magnésie, ainsi que les oxydes ferrique et manganique, quoique libérés de leur combinaison avec l'acide silicique, ne sont pas solubles dans l'eau. Les terres alcalines deviennent solubles dans l'eau contenant de l'acide carbonique, en passant à l'état de bicarbonates, ainsi qu'en se combinant avec les acides

qui se produisent pendant la décomposition, tels que les acides crénique, apocrénique, humique, ulmique, etc. Les deux oxydes métalliques deviennent également solubles par l'influence de ces acides : l'oxyde ferrique se réduit, aux dépens d'une partie de ces acides, à l'état d'oxyde ferreux, qui s'unit à une autre partie pour former un sel soluble dans l'eau. C'est ce qui se voit évidemment lorsqu'une racine pourrit dans une terre colorée par de l'oxyde ferrique. Tout autour de la racine se manifeste une tache blanche par la disparition de l'oxyde ferrique colorant : les acides formés aux dépens de la racine se sont, après la réduction de l'oxyde ferrique, combinés avec l'oxyde ferreux, et ces sels solubles ont été ensuite enlevés par l'eau de pluie.

On ignore le rôle que les substances minérales jouent dans la vie végétale. Ce rôle paraît essentiel ; car la plante dépérit lorsqu'elle ne peut pas s'en approprier une quantité suffisante. Les substances minérales ne sont cependant pas également indispensables pour toutes les plantes : plusieurs d'entre elles, par exemple le *lepidium sativum*, déjà cité, peuvent croître dans des fragments de fils de platine, dans des fleurs de soufre lavées, etc. Elles absorbent alors leur nourriture à l'air, et, après leur combustion, on trouve que leurs cendres renferment exactement la même quantité de matières minérales contenues dans les graines, et sans lesquelles probablement elles ne se seraient pas développées. Peut-être, dans ce cas, l'oxyde ammonique qui se forme remplace-t-il les bases inorganiques.

Liebig a cherché à démontrer que chaque végétal a besoin, pour un poids déterminé, d'une certaine quantité de bases minérales combinées avec quelque corps organique, et que ces bases peuvent se remplacer dans des proportions équivalentes. Ainsi, dans tel végétal d'une espèce déterminée, la base minérale pourrait être la potasse ; dans tel autre, la potasse pourrait être remplacée par un mélange de potasse et de soude, ou par un mélange de potasse, de soude et de chaux ; mais de telle manière que, dans un poids donné du végétal, l'oxygène d'un mélange de bases soit d'une quantité exactement égale à celui d'une base unique. C'est pourquoi la base la plus commune, la potasse, lorsqu'elle n'existe pas en quantité suffisante dans le sol où végète la plante, pourrait être partiellement remplacée par de la soude ou de la chaux. *Liebig* a ainsi analysé les cendres d'un grand nombre d'espèces

végétales, cultivées dans des terrains différents; et les inductions qu'il en a tirées semblent venir à l'appui de son opinion, d'ailleurs très-probable. Cependant, lorsqu'on applique ces résultats à d'autres exemples, on rencontre de nombreuses exceptions, qui semblent en effacer la valeur. On pourrait expliquer celles-ci, en admettant que les matières minérales, lorsqu'elles existent abondamment, arrivent dans les végétaux en plus grande quantité qu'ils n'en ont réellement besoin; il se produit par là un excès, non nuisible à la vie végétale, et qui se retrouve toujours dans la cendre. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'on ignore encore les moyens dont les plantes pourraient se servir pour se débarrasser des corps qu'elles ont absorbés, et qui ne sont pas susceptibles d'être éliminés par l'exhalation (1).

(1) On a, en effet, admis que les plantes peuvent, à l'aide des racines, se débarrasser de ces matières, et que les produits d'excrétion se mêlent au terreau qui entoure les racines. *De Candolle* admit ce mode d'excrétion, sans s'appuyer cependant sur des expériences directes : il savait, de la part des agronomes, qu'il n'est pas avantageux de cultiver la même plante, plusieurs années de suite, dans le même terrain; et il supposait que le produit d'excrétion exerçait une influence nuisible sur la plante qui le fournissait, tandis que c'était un engrais pour d'autres plantes. A l'instigation de *de Candolle, Macaire Prinsep* essaya de résoudre cette question par voie expérimentale. Les expériences furent faites avec des plantes déracinées. Il fit croître, pendant huit jours, dans de l'eau, quelques fortes tiges de *chondra muralis*, dont les racines avaient été bien nettoyées. Dans cet intervalle, l'eau prit peu à peu une couleur jaunâtre, une odeur opiacée et une saveur amère; elle précipita le sous-acétate plombique, troubla une solution de gélatine, et les tiges commençaient à périr lorsqu'on ne les changeait pas d'eau. L'expérimentateur prit quelques autres tiges de la même espèce végétale, les coupa au niveau des racines, et plongea ces dernières dans un vase d'eau, et les tiges dans un autre. Celles-ci se développèrent, et donnèrent des fleurs. Mais, ni dans l'un ni dans l'autre vase, il ne trouva les matières que la plante entière avait excrétées pendant la première expérience, preuve que ce n'était pas là une simple action mécanique que l'eau aurait exercée sur les éléments du végétal. Une autre plante, le *phaseolus vulgaris*, qu'il fit végéter alternativement, le jour et la nuit, dans deux vases différents, donna pour résultat que l'excrétion avait lieu le jour tout aussi bien que la nuit, mais qu'elle était plus forte pendant la nuit. L'excrétion est même augmentée lorsqu'on place la plante, pendant le jour, dans un endroit obscur. L'eau acquit une couleur jaune, et de nouveaux individus de la même espèce ne pouvaient y végéter. Mais lorsqu'on y plongea des tiges entières (avec leurs racines) de froment et de seigle, celles-ci se développèrent très-bien, et absorbèrent peu à peu la matière colorante jaune, de manière que l'eau redevint incolore. Une autre plante, *mercurialis annua*, fut disposée de telle manière qu'une partie de ses racines fibreuses plongeait dans une solution faible de sucre de Saturne et dans de l'eau de chaux, tandis qu'une autre partie plongeait dans de l'eau distillée. Après que la plante eut ainsi végété pendant quelques jours, on trouva qu'elle avait excrété dans l'eau, d'une part du sel plombique, de l'autre du sel calcique. En faisant végéter la plante, d'abord dans de

Aussi trouve-t-on dans beaucoup de plantes des cristaux de sels terreux, principalement de carbonate et d'oxalate calcique, quelquefois de silicate et de phosphate calcique. Ces cristaux existent généralement dans l'écorce, dans les nervures des feuilles, et quelquefois dans le tissu cellulaire lui-même. Dans quelques cas, ils contribuent à la solidité du végétal : tel est le but, par exemple, de l'acide silicique dans l'épiderme des graminées, et alors ils ne manquent jamais ; dans d'autres cas, ils se déposent en excès, et alors leur présence est accidentelle et variable.

Sur le mode de combinaison des éléments dans les corps organiques.

Avant d'étudier la composition des corps organiques, il faut, comme dans la chimie minérale, déterminer par l'analyse le nombre et la quantité relative des éléments, ainsi que le poids atomique du composé organique; et ceci ne peut se faire qu'autant que le composé est capable de se combiner, dans un certain rapport, avec un autre corps dont le poids atomique est connu. Or cette combinaison n'est pas toujours possible. Si l'analyse est certaine, on peut sans doute calculer le nombre des atomes correspondant à la quantité trouvée des éléments; mais cela ne prouve pas que le poids atomique ainsi obtenu soit le véritable : le poids atomique réel peut être deux, trois, etc., fois plus grand que le poids atomique calculé. Bien plus : si le composé renferme un grand nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène comparativement au nombre d'atomes d'hydrogène ou de nitrogène, on ne

l'eau chargée d'un peu de sucre de plomb, puis dans de l'eau distillée, après avoir été bien lavée, il constata qu'elle ne tardait pas à y excréter du sel plombique.

On a objecté, contre les conclusions que *Macaire* a voulu tirer de ses expériences, que la prétendue excrétion par les racines est le résultat d'un état morbide, dû, non pas à l'absorption de matières nuisibles, mais aux conditions non naturelles dans lesquelles la plante était longtemps maintenue, état pendant lequel les extrémités des racines pourrissaient et le végétal dépérissait. Le transport du sel plombique, par les extrémités des racines coupées, d'un vase dans l'autre, était une conséquence naturelle et nécessaire de l'endosmose et de l'exosmose, et ne prouve nullement un pareil phénomène d'excrétion. *Macaire* trouva, en outre, contrairement aux résultats indiqués, que des plantes qui avaient germé et s'étaient développées dans du sable de quartz pur, n'y laissèrent, après leur extraction, aucun produit d'excrétion. *Braconnet* et *Boussingault* ont obtenu le même résultat en répétant l'expérience avec plusieurs espèces végétales différentes, et ils en concluent que la prétendue excrétion par les racines n'existe point.

saurait même faire un calcul exact d'après les résultats de l'analyse; car chaque analyse doit être contrôlée par plusieurs essais, qui donnent d'ordinaire quelques petites différences relatives aux quantités trouvées des éléments. Ces différences sont insignifiantes quand on peut déterminer directement le poids atomique ; mais ici, prises isolément, elles peuvent conduire à un rapport inexact entre les atomes du carbone et ceux de l'hydrogène : il n'y a rien pour guider le choix. Il faut alors se contenter d'une moyenne tirée des résultats analytiques, exprimés en centièmes.

On peut trouver pour tous les corps organiques la composition approximativement exacte en centièmes. On peut même, pour un grand nombre d'entre eux, déterminer le poids atomique, et faire connaître par là sûrement les rapports de combinaison. Le résultat analytique, confirmé par le poids atomique, s'appelle la *composition empirique* d'un corps. Ainsi la composition empirique de l'acide oxamique, par exemple, est $= C^4 H^4 N^2 O^5$. Mais ensuite on demande comment ces éléments sont groupés entre eux. L'acide cité résulte-t-il de la combinaison d'un radical composé $= C^4 H^4 N^2$, uni à 5 atomes d'oxygène? ou faudra-t-il admettre un autre groupement des éléments? Il résulte, de ce que nous avons déjà dit ailleurs (tome I, p. 608), que cet acide se compose d'acide oxalique copulé avec de l'oxamide $= \ddot{C} + N H^2 \ddot{C}$. C'est là ce qu'on appelle la *composition rationnelle*. Les formules qui expriment l'une et l'autre composition se nomment *formule empirique* et *formule rationnelle*. Mais ce problème, bien qu'il soit l'objet des recherches de tous ceux qui s'occupent de chimie organique, n'a pu être encore résolu que pour un nombre très-restreint de corps. Pour arriver à la connaissance de la composition rationnelle des corps, on ne saurait se munir de trop de sagesse dans les conclusions, de prudence dans les jugements, et de savoir solide et varié dans les démonstrations. La science souffre et souffrira encore longtemps des entraves qu'apportent à son progrès les formules rationnelles forgées par des imaginations ardentes, et pour lesquelles il n'existe d'autre preuve que le silence des formules empiriques qui ne les contredisent point. Mais cette circonstance ne prouve rien, car chaque formule empirique peut admettre plusieurs formules rationnelles. Ce que nous allons dire fera suffisamment voir que des inductions faites à la hâte et sans fondement ne font que compliquer la science.

Bien que la composition organique semble, au premier aspect, entièrement différer de la composition minérale, on ne saurait nier que ce que nous enseigne à cet égard la chimie minérale doit nous servir de guide dans nos recherches. C'est l'application de ce principe si sage : qu'il faut aller du connu à l'inconnu. Il s'agit donc d'appliquer ici les lois connues de combinaisons minérales à l'examen des combinaisons organiques. Toute autre manière de procéder laisse le champ libre à l'imagination, toujours prête, dans ses manifestations diverses, à créer des fictions. De là ces opinions innombrables et variées qui se croisent dans toutes les directions, et dont aucune ne sert de règle normale ; et cette anarchie durera tant que notre jugement manquera de base solide.

Nous répétons donc de nouveau que *l'application des principes relatifs au mode de combinaison des éléments dans le règne inorganique doit nous conduire à l'appréciation des composés organiques ; c'est en partant de là que nous pouvons espérer arriver à des notions exactes et concordantes sur le mode de composition des corps produits par l'action vitale, ainsi que de ceux qui en naissent chimiquement par voie de transformation.*

Sans doute cet axiome n'a jamais été sérieusement contesté, mais il n'a pas non plus été universellement adopté comme règle de conduite, ainsi que le fera voir le précis historique suivant.

C'est à *Thenard* et *Gay-Lussac* que la science doit le premier essai satisfaisant de déterminer quantitativement la composition des corps organiques. Ils publièrent, en 1811, leur rapport sur ce sujet. Leurs expériences les conduisirent à quelques principes généraux : c'est ainsi qu'ils reconnurent, entre autres, que lorsque dans une matière végétale l'hydrogène et l'oxygène se trouvent combinés dans les proportions pour former de l'eau, cette matière est neutre; par exemple, le sucre, l'amidon, la gomme, le bois. Si l'oxygène dépasse ces proportions, la matière végétale possédera les propriétés d'un acide ; si l'hydrogène est, au contraire, en excès, la matière appartiendra à la classe des résines, des huiles ou des alcools. Ces principes étaient bien exacts pour les cas d'où ils avaient été déduits, mais on reconnut leur insuffisance lorsqu'on voulut les appliquer à beaucoup d'autres corps que l'analyse fit connaître ultérieurement.

Quelques années plus tard, de 1815 à 1817, les expériences sur

les proportions chimiques dans les composés minéraux me conduisirent à l'examen de ces proportions dans les composés organiques, dont les deux chimistes français n'avaient pas parlé. Il devint alors manifeste que les corps organiques se combinent, souvent en proportions multiples, avec des oxydes minéraux, ce qui permit de donner une idée de leur poids atomique; celui-ci devait être la somme des poids atomiques, la plupart multiples des éléments du composé : de là, le résultat de l'analyse pouvait être contrôlé par le poids atomique trouvé autrement. Cette analogie entre les corps organiques oxygénés et les oxydes minéraux engagea à considérer directement ces corps comme des oxydes, avec la différence que le radical de ces derniers est composé, tandis que le radical des composés minéraux est simple. A l'appui de cette donnée historique, je citerai le passage suivant, emprunté à la seconde édition suédoise de ce Traité (Tom. I, p. 544; Stockholm, 1817) : « Nous trouvons que la différence entre les corps organiques et inorganiques consiste en ce que, dans la nature inorganique, tous les corps oxygénés ont un *radical simple*, tandis que toutes les substances organiques sont formées par des *oxydes à radicaux composés*. Dans les matières végétales, le radical se compose généralement de carbone et d'hydrogène, et dans les matières animales, de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. Ainsi, acide à radical composé signifie acide d'origine organique. De même que l'ammoniaque est un alcali à radical composé, c'est-à-dire, d'origine organique, tiré principalement du règne animal, bien qu'il ait la plus grande analogie avec les alcalis à radical simple ou de nature inorganique; de même on trouvera de l'analogie entre les acides organiques et les acides inorganiques : la potasse, la soude sont ici, par rapport à l'ammoniaque, ce que les acides sulfurique, nitrique et phosphorique sont par rapport aux acides acétique, oxalique, citrique, etc.

Le nombre des corps organiques, jusqu'alors analysés, se bornait à ceux dont *Thenard*, *Gay-Lussac* et moi avions donné l'analyse. L'opinion que j'avais émise était probablement regardée, par la plupart, comme prématurée; et pendant vingt ans elle ne fixa pas l'attention.

Les idées qui commencèrent alors à se faire jour étaient d'une espèce toute différente. On considéra les corps organiques comme résultant des combinaisons binaires des éléments entre eux, ou d'une combinaison binaire avec un élément. *Prout* essaya de

montrer qu'un grand nombre de principes végétaux, particulièrement de ceux qui forment les aliments des animaux, peuvent être regardés comme des combinaisons de l'eau avec le carbone dans des proportions relativement inégales. Cette manière de voir avait été déjà émise par *Gay-Lussac* et *Thenard*, mais sans être adoptée. D'autres chimistes se mirent ensuite à calculer comment les corps organiques pourraient être regardés comme résultant de deux ou de plusieurs combinaisons binaires, telles que l'acide carbonique, l'eau, des carbures d'hydrogène. Mais toutes ces considérations analytiques étaient arbitraires, et changeaient au gré de chacun. Elles n'appartiennent plus maintenant qu'à l'histoire de la chimie.

Cependant ces idées furent puissamment appuyées par les recherches de *Gay-Lussac*, publiées en 1816, sur la composition de l'alcool et de l'éther. Il résulte de ces recherches que l'éther était, pour ainsi dire, composé de 2 volumes de gaz oléfiant uni à 1 volume de vapeur aqueuse; et l'alcool, de 2 volumes de gaz oléfiant uni à 1 volume de vapeur aqueuse. L'accord de ce résultat avec la densité de ces corps à l'état gazeux, ainsi qu'avec la formation alors généralement admise de l'éther (par l'élimination de la moitié de l'eau de l'alcool), était si complet, qu'il devait porter la conviction même dans l'esprit de ceux qui n'avaient pas encore d'opinion arrêtée sur le groupement des éléments dans les composés organiques. Ces idées gagnèrent encore en crédit, entre autres par les recherches de *Mitscherlich*, qui considéra l'acide benzoïque hydraté comme composé de 2 atomes d'acide carbonique et de 1 atome de benzine (carbure hydrique particulier découvert par *Mitscherlich*) $= 2\,\ddot{C} + C^{12}H^{12}$.

Les travaux sur la composition des éthers, surtout les excellentes recherches exécutées sous la direction de *Dumas* (qui avait alors adopté la théorie de *Gay-Lussac*), firent naître l'occasion de comparer entre elles les deux doctrines alors en présence : selon l'une, les matières organiques oxygénées étaient des oxydes d'un radical composé; selon l'autre, qui était la mienne (*Rapport annuel*, 1834, p. 185), on pouvait les considérer comme des combinaisons de corps binaires. Je fis voir que tous les composés de l'éther avec les acides et les corps halogènes s'accordent tout aussi bien, peut-être mieux, avec la théorie d'après laquelle l'éther est regardé comme l'oxyde d'un radical organique; je montrai que cet oxyde

peut, comme les oxydes minéraux, s'unir aux acides anhydres tant inorganiques qu'organiques, et que, sous l'influence des hydracides, l'hydrogène de ceux-ci se combine avec l'oxygène de l'oxyde, pendant que le corps halogène se porte sur le radical de l'oxyde organique, pour former une espèce d'éther, qui se comporte avec les éthers formés par les oxacides comme un sel haloïde avec un oxysel. Je remarquai en outre qu'il nous manque encore les combinaisons de ce radical avec le soufre et le selenium, et que ces combinaisons devaient exister; prévision qui fut confirmée par l'expérience.

Cette doctrine fixa alors l'attention des savants. Elle fut adoptée par *Liebig*, qui donna au radical le nom d'éthyl, et combattue par *Dumas*. Après quelques discussions échangées, *Dumas* et *Liebig* convinrent bientôt que les matières organiques oxygénées étaient des oxydes de radicaux composés. Leur opinion, arrêtée en commun, fut présentée par *Dumas*, à l'Académie des sciences de Paris, le 23 octobre 1837, dans une note intitulée *Sur l'état actuel de la chimie organique*. L'exposé en est si vif et semble témoigner d'une conviction si décidée, que je ne saurais m'empêcher de citer en partie les paroles mêmes de *Dumas*.

« On comprend facilement qu'avec les cinquante-quatre éléments reconnus on puisse, à l'aide d'un très-petit nombre de lois de combinaisons, et en formant tous les composés binaires ou tous les sels possibles, donner naissance non-seulement à tous les composés connus dans le règne inorganique, mais faire naître, en outre, un très-grand nombre de composés analogues.

« Mais comment appliquer avec quelque succès de telles notions à la chimie organique? Là on ne rencontre pas moins d'espèces que dans la chimie minérale, et elles n'y sont pas moins diverses. Là pourtant, au lieu de cinquante-quatre éléments, on n'en rencontre guère plus de trois ou quatre dans le plus grand nombre des composés connus. En un mot, comment, à l'aide des lois de la chimie minérale, peut-on expliquer, classer les êtres si variés qu'on retire des corps organisés, et qui presque tous sont formés seulement de charbon, d'hydrogène et d'oxygène, éléments auxquels l'azote vient s'ajouter quelquefois?

« C'était là une grande et belle question de philosophie naturelle, une question bien faite pour exciter au plus haut degré l'émulation des chimistes; car, une fois résolue, les plus beaux

triomphes étaient promis à la science. Les mystères de la végétation, les mystères de la vie animale allaient se dévoiler à nos yeux ; nous allions saisir la clef de toutes ces modifications de la matière, si promptes, si brusques, si singulières, qui se passent dans les animaux ou les plantes : bien plus, nous allions trouver le moyen de les imiter dans nos laboratoires.

« Eh bien, nous ne craignons pas de le dire, ce n'est pas de notre part une assertion émise à la légère : cette grande et belle question est aujourd'hui résolue ; il reste seulement à dérouler toutes les conséquences que sa solution entraîne. Et certes, si, avant que l'expérience eût ouvert cette nouvelle route, on eût demandé à quelque chimiste son opinion sur la nature des substances organiques ; quelque grand qu'eût été son génie, il n'eût rien imaginé, on peut en être sûr, qui fût digne d'être mis en comparaison avec ces lois simples, régulières et si belles, que l'expérience nous a dévoilées depuis quelques années.

« En effet, pour produire avec trois ou quatre éléments des combinaisons aussi variées et plus variées peut-être que celles qui composent le règne minéral tout entier, la nature a pris une voie aussi simple qu'inattendue ; car, avec des éléments, elle a fait des composés qui jouissent de toutes les propriétés des corps élémentaires eux-mêmes.

« Et c'est là tout le secret de la chimie organique, nous en sommes convaincus.

« Ainsi, la chimie organique possède ses éléments à elle, qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène dans la chimie minérale, qui tantôt, au contraire, jouent le rôle des métaux. Le cyanogène, l'amide, le benzoyle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, charbon, hydrogène, oxygène, azote, éléments qui n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu.

« Pour nous, la chimie minérale embrasse tous les corps qui résultent de la combinaison directe des éléments proprement dits.

« La chimie organique, au contraire, doit réunir tous les êtres formés par des corps composés fonctionnant comme le feraient des éléments.

« Dans la chimie minérale, les radicaux sont simples ; en chimie

organique, les radicaux sont composés; voilà toute la différence. Les lois de combinaison, les lois de réaction sont d'ailleurs les mêmes dans ces deux branches de la chimie.

« Peut-être pourrions-nous ajouter, par une de ces prévisions de l'avenir qui sont permises au point de vue philosophique, que la moins avancée des deux chimies qu'on vient de définir n'est pas celle que l'on pense.

« En effet, si les radicaux de la chimie minérale, si l'oxygène, si le soufre, si les métaux sont des corps composés, nul ne saurait prévoir quand et comment leur décomposition pourra s'opérer. Si elle est possible, cette décomposition exige l'emploi de forces qui nous sont inconnues.

« Dans la chimie organique, la difficulté est bien moindre, et elle est précisément inverse. Là, en effet, les radicaux sont composés; on le sait. Tout l'art du chimiste consiste à les manier en évitant leur destruction, qui les ramène vers l'état minéral, c'est-à-dire, à l'état d'éléments vraiment indécomposables. Ce passage des éléments organiques composés à leurs éléments inorganiques simples peut se prévoir, s'empêcher; car il a lieu d'après des lois faciles à saisir. Aussi est-il presque toujours possible de reconnaître un radical organique, et de le faire passer d'une combinaison dans une autre, sans qu'il se résolve en ses éléments inorganiques.

« Telle que nous la concevons, la chimie organique nous présente donc des radicaux qui jouent le même rôle que les métaux, d'autres à qui appartient un rôle analogue à celui de l'oxygène; du chlore, du soufre, etc. Ces radicaux se combinent entre eux ou avec les éléments proprement dits, et donnent ainsi naissance, au moyen des lois les plus simples de la chimie minérale, à toutes les combinaisons organiques.

« Découvrir ces radicaux, les étudier, les caractériser, telle a été, depuis dix ans, notre étude de chaque jour. »

Dumas déclara ensuite que lui et *Liebig* avaient ouvert leurs laboratoires à tous ceux qui voulaient s'associer au développement de ce vaste champ de recherches. Plus de dix ans se sont depuis écoulés; mais hélas! leur association n'a pas fait connaître de nouveau radical organique. On pourrait en trouver la raison dans plusieurs circonstances. Il est bien plus facile de comprendre, avec quelque attention, la doctrine des radicaux, que de l'appliquer et d'en démontrer l'exactitude. *Dumas* l'abandonna

avec le même empressement qu'il avait mis à l'adopter et à la proclamer. *Liebig* lui est resté jusqu'à un certain point plus fidèle, et il commence son Traité de chimie organique par ces mots : *La chimie organique est la chimie des radicaux composés.*

L'un et l'autre chimistes essayèrent en même temps, et chacun à sa manière, d'expliquer théoriquement la perte d'eau qu'éprouvent, à + 200°, les tartrates doubles d'oxyde antimonique (Voir tome I, page 691, et tome IV, page 464). Les différentes explications qu'ils émirent alors semblèrent prouver que la doctrine, d'abord si chaudement défendue, était déjà tombée dans l'oubli.

Bien que, comme je viens de le dire, Liebig n'eût pas tout à fait renoncé à cette doctrine, il la restreignit cependant beaucoup, en admettant que les lois qui régissent les combinaisons minérales existent aussi *dans de certaines limites*, dans la nature organique, mais qu'au delà de ces limites, d'autres lois, encore inconnues, se font valoir. Sans doute il y a, dans la nature organique, des rapports de combinaison dont nous ne saurions approfondir les causes ; mais il ne faut pas pour cela admettre un changement dans les lois naturelles.

Quelque temps avant cette déclaration relative aux radicaux organiques, *Dumas* avait commencé l'examen approfondi d'un fait déjà indiqué par *Gay-Lussac*, savoir, que la cire, exposée à l'action du gaz chlore sec, transforme celui-ci en gaz acide chlorhydrique, sans que le volume du gaz change : la cire devait donc avoir absorbé la moitié du chlore, pour former du gaz acide chlorhydrique avec un volume correspondant d'hydrogène enlevé à la cire. *Dumas* trouva que la même chose a lieu avec un si grand nombre de matières organiques hydrogénées, que celles qui ne présentent pas ce phénomène peuvent être considérées comme des exceptions ; il constata, en outre, que le brôme se comporte généralement comme le chlore. Cette observation a déjà amené la découverte d'une quantité extraordinaire de composés organiques chlorurés et bromurés.

Dumas comprit aussitôt l'importance de ces phénomènes. Il se mit donc à rechercher les lois qui doivent présider aux combinaisons organiques. Il confirma, par de nouvelles expériences, que beaucoup de matières organiques, traitées par du gaz chlore, offrent un échange de l'hydrogène contre du chlore, et que,

dans la plupart des cas, cet échange se faisait équivalent pour équivalent, de manière que le gaz chlore, complétement disparu, était exactement remplacé par le même volume de gaz acide chlorhydrique. Comme ce dernier contient la moitié de son volume de gaz chlore, tandis que l'autre moitié est formée par l'hydrogène, il s'ensuit évidemment que cet hydrogène a été échangé contre son volume de chlore. Dans quelques cas il remarqua que le chlore se combine avec la matière organique sans échange d'hydrogène, et que, dans d'autres, cet échange n'avait pas lieu dans le rapport exact de volume pour volume. Cependant l'un et l'autre phénomènes sont rares. La doctrine relative à cet échange de l'hydrogène contre un corps halogène reçut le nom de *théorie de substitution;* le cas le plus ordinaire, où la substitution du chlore à l'hydrogène se fait équivalent pour équivalent, s'appelle *métalepsie* (de μετάληψις, échange). Nous reviendrons plus bas sur ce phénomène important. Je n'en ai indiqué ici que les données théoriques.

Dumas trouva, dans le cours de ses expériences et de celles de ses disciples, que les acides dans lesquels l'hydrogène se substitue au chlore ou au brôme en partie ou en totalité conservent intégralement, non-seulement leur capacité de saturation, mais encore plusieurs de leurs propriétés, ainsi que la forme cristalline, qui est souvent identique à celle du nouveau composé formé par voie de double échange. Cette circonstance le conduisit à établir en principe que le chlore ou le brôme, en se substituant à l'hydrogène équivalent pour équivalent, *jouent, dans la nouvelle combinaison, le même rôle que l'hydrogène.* Ce principe fut d'abord émis sous forme de supposition; mais, après la découverte de l'acide chloroxalique (acide chloracétique, tome I, page 598), il fut regardé comme assez solide pour servir de fondement à une nouvelle théorie de chimie organique. Comme, d'après la théorie électrochimique, le chlore est un des corps électronégatifs les plus puissants, tandis que l'hydrogène est électropositif, *Dumas* conclut, de l'identité du rôle que ces deux corps peuvent remplir, que les idées électrochimiques n'ont pas de raison suffisante pour recevoir leur application dans la science; il crut que le rôle d'un élément dans un composé organique ne dépend pas des propriétés primitives de cet élément, mais de la place qu'il occupe dans le composé : c'est pourquoi le chlore ou

un élément quelconque devait jouer le même rôle que l'hydrogène qu'il aurait remplacé.

De là naquirent des opinions différentes sur les radicaux organiques; mais, comme il les avait d'abord vivement défendues, il évita de les combattre publiquement; il compara les radicaux, non plus à des corps élémentaires, mais à l'oxyde carbonique, à l'acide sulfureux, à l'oxyde nitrique ou acide hyponitrique $= \dddot{N}$. Enfin, il se représenta les composés organiques d'une tout autre manière : les éléments s'unissent entre eux, dans la nature organique, de manière à former des *types;* dans chacun de ces types les éléments sont groupés d'une façon déterminée, et ce groupement se retrouve dans tous les corps appartenant au même type; dès lors les caractères du composé dépendent tellement de l'ordre dans lequel les atomes sont groupés, qu'il est indifférent de faire occuper la place fixe par tel ou tel élément. La doctrine de la substitution devait donc s'appliquer, non-seulement aux corps halogènes, mais à d'autres corps. « La loi de la substitution, dit *Dumas*, laisse entrevoir l'élimination de tous les éléments, et leur remplacement par d'autres : un élément pourra ainsi être remplacé par un corps composé de telle manière que non-seulement l'oxygène, mais encore le cyanogène, l'oxyde carbonique, l'acide sulfureux, l'oxyde nitrique, l'acide hyponitrique, l'amide et d'autres corps composés, pourront occuper la place de l'hydrogène et déterminer la formation de nouveaux corps.

Dumas n'a point réussi à donner de ces types une idée nette. Il les divise en deux classes : *types chimiques* et *types mécaniques* ou *moléculaires.* Voici comment il s'exprime :

« 1° L'expérience montre qu'un corps peut perdre un de ses éléments, et le remplacer par un autre, équivalent pour équivalent; tel est le fait général de la théorie de substitution.

« 2° Dans cette substitution on peut admettre que la molécule reste toujours intacte, formant un groupe où tel élément occupe tout simplement la place qui était auparavant occupée par un autre. C'est là ce qui constitue, à mes yeux, une *famille naturelle.*

« 3° Un grand nombre de corps, formés par voie de substitution, conservent évidemment les caractères chimiques d'un acide ou d'une base, au même degré qu'avant le changement produit

par la substitution. Tels sont les corps qui composent un même *type chimique*, ou qui appartiennent au même genre, pour parler le langage des naturalistes. »

Les types chimiques forment donc, suivant la doctrine de *Dumas*, un genre naturel de composés qui ont pour caractère commun de renfermer le *même nombre d'équivalents, combinés de la même manière, et possédant les mêmes propriétés fondamentales.*

Pour ce qui concerne le *même nombre d'équivalents*, il est facile de s'en assurer par l'analyse, le poids atomique étant connu. Quant à la *combinaison identique* des équivalents, il n'existe aucun moyen de s'en assurer, à moins qu'elle ne repose sur l'isomorphie. C'est là que le champ est ouvert à l'arbitraire : chacun peut imaginer le groupement des atomes comme il l'entend. Enfin, pour ce qui regarde l'*identité des propriétés fondamentales*, elle existe, selon *Dumas*, lorsque deux corps de même type chimique, soumis à la décomposition, produisent de la même manière des corps nouveaux qui appartiennent au même type chimique. L'acétate ($C^4 H^6 O^3$ = acide acétique) et le chloroxalate ($C^4 Cl^6 O^3$ = acide choroxalique) potassiques appartenant au même type chimique, servirent d'exemple à cette définition : l'un et l'autre sel, traités par de l'hydrate potassique en excès, donnent des produits de décomposition du même type ; l'acide acétique donne, par la distillation sèche, du carbure hydrique = CH^4, et l'acide chloroxalique, $C^4 Cl^6 O^3$, par l'ébullition avec l'hydrate potassique, fournit du chloride formylique = $C^2 H^2 Cl^6$. Ces deux produits appartiennent au même type chimique ; car, en doublant CH^4, on a $C^2 H^8$; et comme le chlore joue, dans le chloride formylique, le même rôle que l'hydrogène, on trouve que $C^2 H^2 Cl^6$ appartient au même type que $C^2 H^8$.

Cette théorie ne supporte pas l'examen ; mais, je n'ai voulu remplir ici que l'office d'historien. Pour donner une idée de l'application de cette théorie, je vais reproduire un exemple cité par *Dumas* lui-même, et emprunté au type ou genre de l'huile d'amandes douces ; les éléments s'y trouvent groupés d'après les formules adoptées plus tard par les partisans de la métalepsie.

	Formules métaleptiques.	Formules ordinaires.
Huile d'amandes amères. .	$C^{14} H^{12} O^{2}$. .	$C^{14} H^{12} O^{2}$.
Biaci-chloride benzoïque.	$C^{14} \begin{matrix} H^{10} \\ Cl^{2} \end{matrix} O^{2}$	$2\,C^{14} H^{10} O^{3} + C^{14} H^{10} Cl^{2}$.
Acide benzoïque.	$C^{14} \begin{matrix} H^{10} \\ O \end{matrix} O^{2}$. . . .	$C^{14} H^{10} O^{3}$.
Biaci-sulfide benzoïque. .	$C^{14} \begin{matrix} H^{10} \\ S \end{matrix} O^{2}$	$2C^{14} H^{10} O^{2} + C^{14} H^{10} S^{3}$
Amide de l'acide benzoïque	$C^{14} \begin{matrix} H^{10} \\ N^{2} H^{4} \end{matrix} O^{2}$	$NH^{2} + C^{14} H^{10} O^{2}$

Dans ces combinaisons si différentes, dont le nom exprime la composition rationnelle, et qui seront décrites ailleurs, on suppose non-seulement que le chlore, le soufre et l'oxygène jouent le même rôle que l'hydrogène (en tant qu'ils occupent, équivalent pour équivalent, dans les groupes d'atomes composés, la place de l'hydrogène), mais encore que, chose incroyable, dans l'amide de l'acide benzoïque, 2 équivalents d'hydrogène unis à l'équivalent de nitrogène (réunion de trois équivalents) remplacent un seul équivalent d'hydrogène. Rien ne fait obstacle à cette théorie : ses partisans remplacent souvent 1 équivalent d'hydrogène par 4 atomes d'oxygène, et, de plus, par 1 équivalent de nitrogène, ou par 2 atomes d'oxygène et 1 atome de soufre, etc. C'est de toutes les théories celle dont l'application est la plus facile; il ne faut donc pas s'étonner qu'elle soit maintenant la plus répandue.

Quant aux *types mécaniques* ou *moléculaires*, leur application théorique est moins immédiate : ils comprennent des corps dont les atomes composés sont en nombre égal à celui des équivalents des éléments, mais appartenant à des corps dont les propriétés sont très-différentes entre elles. L'établissement de ces types montre jusqu'où l'on peut pousser la théorie du groupement des atomes. *Dumas* en donne l'exemple suivant :

Acide formique.....	$C^{2} H O^{3}$
Éther du bois.....	$C^{2} O H^{3}$
Chloride formylique.....	$C^{2} H Cl^{3}$
Gaz des marais.....	$C^{2} H H^{3}$
Chlorure élaylique.....	$C^{2} H \begin{matrix} H \\ Cl^{2} \end{matrix}$
Chlorure carbonique.....	$C^{2} Cl Cl^{3}$

On voit que dans l'éther du bois l'oxygène remplace l'hydrogène, et l'hydrogène l'oxygène; car il faut se rappeler que le rôle que jouent ici les éléments ne dépend pas de leur nature, mais de leur groupement. Dans le gaz des marais et dans le chloride carbonique, le nombre des atomes est doublé; dans le premier, l'oxygène est remplacé par l'équivalent d'hydrogène; et dans le dernier, l'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. Dans le chlorure élaylique, 1 équivalent de chlore s'est substitué à 1 équivalent d'hydrogène.

Mais je regarde comme superflu d'entrer dans plus de détails relativement à cette doctrine complétement arbitraire, car je suis convaincu qu'elle cédera bientôt la place à des idées plus rationnelles sur les combinaisons organiques; en attendant, on préférera les formules purement empiriques à des formules imaginaires.

En même temps que *Dumas*, *Laurent* s'est occupé de la théorie des types; en la modifiant, il la fit servir à l'explication de la composition du nombre prodigieux des composés nouveaux que, grâce à sa persévérance et à des procédés ingénieux, il était parvenu à produire par la transformation successive des corps organiques sous l'influence de la chaleur ou de différents réactifs chimiques. Il a souvent changé les particularités de sa doctrine; et, voyant son défaut de concordance avec la chimie organique, il a aussi essayé d'introduire dans celle-ci ses conceptions sur la composition des corps.

Persoz est parti du principe que les corps formés de carbone et d'hydrogène unis à l'oxygène doivent être considérés comme des carbures hydriques, dans lesquels des équivalents d'hydrogène sont remplacés par de l'oxyde carbonique, et qu'une pareille combinaison peut ensuite s'unir à de l'acide carbonique. C'est là, comme on voit, la théorie des combinaisons binaires, à laquelle s'applique la théorie des substitutions. Ainsi, par exemple, en exprimant la formule empirique de l'alcool par $C^4H^6O^2$, on a, suivant *Persoz*, la formule rationnelle $= C^2 \begin{matrix} H^6 \\ C^2O^2 \end{matrix}$. La formule rationnelle de l'acide acétique est, d'après cette idée, $= C^2 \begin{matrix} H^3 \\ CO \end{matrix} + CO^2$.

Loewig établit, en chimie organique, certaines combinaisons fondamentales du carbone avec l'hydrogène, ou de celles-ci avec l'hydrogène, qui sont ensuite susceptibles de se combiner

avec l'oxyde et l'acide carboniques, ou avec les deux à la fois. Ainsi, d'après cela, la formule rationnelle de l'acide formique est $= C\,H\,O + \ddot{C}$, celle de l'acide tartrique $= 2\,C\,H\,O + \dot{C} + \ddot{C}$; la formule de l'acide citrique $= C^2\,H^2\,O + \dot{C} + \ddot{C}$, et celle de l'acide malique isomère $= C^2\,H^2 + 2\,\dot{C}$.

Graham suppose que les atomes simples de chaque élément se combinent entre eux pour former certains types. Ceux-ci se composeraient donc d'un nombre fixe d'atomes simples, groupés dans un ordre déterminé et immuable. Lorsqu'un élément s'unit à un autre, il s'établit entre les types un échange ou une sorte de substitution, d'où résultent des composés organiques; ce qui a lieu, par exemple, quand, dans le type carbone, les atomes de carbone sont échangés contre des atomes d'hydrogène, de nitrogène ou d'oxygène.

Mais je m'arrête dans l'énumération des doctrines imaginaires et individuelles, dont le nombre ira sans doute encore en augmentant; et je termine ici l'aperçu historique des opinions qui ont été successivement émises sur les combinaisons organiques.

J'ai dit que les lois qui président aux combinaisons de la chimie minérale sont le seul guide que nous ayons à suivre dans nos recherches sur les combinaisons organiques. Mais il arrive souvent que ce guide même ne conduit pas à des notions bien nettes; il faut alors se contenter de la connaissance des formules empiriques, et ajourner l'établissement des formules rationnelles. Des doctrines imaginaires sur la composition rationnelle des corps introduisent la confusion dans la science, et lui nuisent plutôt qu'elles ne lui sont utiles, surtout lorsqu'elles sont patronnées par des hommes de mérite. Beaucoup de ceux qui, dans leur jeunesse, se sont laissé dominer par une imagination ardente, comprendront, à un âge plus mûr, l'inanité de leurs anciens systèmes, et regretteront de les avoir inventés.

L'idée des radicaux composés et de leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, les corps halogènes, etc., s'accorde, ainsi que nous venons de le dire, parfaitement avec les principes établis dans la chimie minérale; et, en traitant des acides à radicaux composés (tom. I, p. 638), j'ai déjà communiqué une doctrine générale concernant ces radicaux. Mais, supposé même que cette idée soit vraie, elle est encore loin de nous dévoiler les secrets de la

vie animale et végétale, comme *Dumas* l'avait cru ; et le nombre des radicaux composés, actuellement connus, est extrêmement restreint.

Si dans un composé quelconque de carbone et d'hydrogène, ou de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène, nous voulions regarder comme radical fixe tout ce qui n'est pas oxygène, nous serions amenés à des résultats complétement erronés. C'est ce qui nous arriverait, par exemple, pour l'acide formo-sulfurique (acide sulfacétique de *Melsens*) : l'acide sulfurique s'y trouve copulé avec l'oxyde formylique (ou un corps isomère à celui-ci), qui accompagne l'acide dans toutes ses combinaisons avec les bases. J'ai déjà indiqué, tom. I, pag. 457, les vues théoriques sur ces combinaisons, assez fréquentes, qui peuvent avoir lieu dans tous les cas où le poids atomique d'un corps composé renferme plus de 7 atomes d'oxygène ; mais il ne s'ensuit pas que la copule ne puisse avoir lieu lorsque le nombre des atomes d'oxygène est au-dessous de sept. Tant que le corps copulé est un oxyde minéral, il est souvent facile de déterminer la formation de la copule, et de s'en faire ainsi une idée, lors même qu'elle ne serait pas connue à l'état isolé. Mais, dans les cas où l'oxyde et sa copule sont formés des mêmes éléments, l'analyse ne fait absolument rien connaître à leur égard, et il faut se servir d'autres voies. Mais ces voies ne sont pas faciles à découvrir, et leur application réussit rarement : cela suffit cependant pour s'assurer ce qu'il faut attendre de l'avenir.

En portant notre attention sur le grand nombre des sulfacides copulés, et en songeant combien est petit le nombre des corps organiques qui ne se copulent pas avec l'acide sulfurique, enfin que l'acide phosphorique, les deux acides du nitrogène et même les acides du chlore, forment des combinaisons copulées, on comprend que ce genre de combinaison doit être plus général en chimie organique qu'en chimie minérale, bien qu'il ne soit pas toujours facile de dédoubler ces groupements. Nous apprenons ainsi seulement à connaître l'existence d'une combinaison copulée, et il faut nous borner à la regarder comme un corps particulier.

Nous avons déjà vu, dans la chimie minérale, que la tendance de combinaison entre les copules et leur oxyde varie très-fréquemment. Tantôt elle est si faible, qu'on peut opérer la séparation par des influences minimes ; tantôt elle est si forte, que

le radical de la combinaison active peut changer ou même perdre son élément électronégatif, sans que la copule abandonne la combinaison. Nous étudierons plus bas une combinaison d'élayle copulé avec le chlorure platineux. En y substituant, par l'action d'un alcali, au chlore l'oxygène, on obtient de l'oxyde platineux copulé avec de l'élayle; et quand on sépare, dans le chlorure copulé, le platine par le zinc, la copule est entraînée par le platine. Il est donc tout à fait impossible de découvrir d'abord le rapport d'une union si intime entre une copule et un radical composé.

A l'article *Acide chlorique*, tome I, page 669, j'ai fait remarquer que l'acide acétique pourrait bien être de l'acide oxalique copulé avec $\cancel{C}H^3$. Il suit de là que cette copule est entraînée chaque fois que dans l'acide l'oxygène s'échange contre du soufre, chlore, brôme. Cela étant, il ne saurait exister aucun radical appelé acétyle; et si, en effet, on pouvait séparer le radical de cet acide en conservant le composé C^4H^6, on n'aurait autre chose qu'un atome double de carbone $\cancel{C}$, copulé avec 1 atome $\cancel{C}H^3$. Il est maintenant tout à fait impossible de savoir ce qu'il y a ici d'exactement vrai. Le même cas se présente lorsque l'acide carbonique est susceptible de former un acide copulé avec un oxyde organique, et de perdre par là l'état de gaz.

Le point le plus difficile dans l'appréciation de la composition rationnelle des corps organiques consiste donc à s'assurer si l'on n'a affaire qu'à un seul oxyde organique, ou si l'oxyde actif se trouve combiné avec une copule. Dans le premier cas, il est facile de se faire une idée du radical; dans le dernier, la chose est impossible; car, outre le radical de l'oxyde actif, il faudrait trouver le radical ou les radicaux de la copule, si celle-ci est formée de deux corps composés. Tant que cette connaissance manque, nous sommes réduits à nous contenter de la formule empirique des composés organiques. Là, le nombre des atomes d'oxygène devient très-considérable (voir tome I, p. 437), parce que c'est la somme de tous les oxydes combinés entre eux; et on peut toujours considérer un pareil nombre comme témoignant d'une combinaison copulée. Quelquefois il peut y avoir plusieurs degrés d'oxydation dans un pareil composé; mais il n'y a qu'une seule des matières ainsi combinées qui se suroxyde; il ne résulte de l'addition ou de la soustraction de l'oxygène qu'un faible sous-multiple de l'oxygène du tout: il semblerait donc qu'il existe ici une grande exception à ce

qui se passe ordinairement dans la chimie inorganique. Cependant l'oxygène ajouté est alors ou égal en quantité à celui de l'oxyde au maximum, ou il n'en est que la moitié, le tiers, etc.; de telle manière qu'à tout considérer il n'y a pas d'exception. Ainsi, par exemple, la protéine, base de l'albumine dans les plantes et les animaux, renferme 12 atomes d'oxygène, et elle est susceptible encore de deux degrés d'oxydation : dans l'un elle absorbe deux, et dans l'autre 3 atomes d'oxygène, de manière qu'il en résulte un total de 14 et 15 atomes. C'est là évidemment un indice d'un mode de composition intime, comme je viens de le dire.

Les corps qui peuvent être des copules sont de diverses sortes : des radicaux composés ou des corps binaires non oxydés, par exemple des carbures hydriques, des amidures, des chlorures, des oxydes et chlorures à radicaux composés, et même des corps que nous pouvons supposer être des combinaisons copulées : tous peuvent être des copules pour des oxydes actifs. De ce que les amidures peuvent devenir des copules pour des oxydes actifs (l'acide oxamique est le premier exemple connu, qui fut bientôt suivi d'autres), il résulte que la doctrine des radicaux ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et de nitrogène, se complique d'une manière qui paraît inextricable. *Laurent* a montré que les acides organiques qu'on peut obtenir anhydres, étant exposés à du gaz ammoniac dans l'état sec ou dans de l'alcool anhydre, donnent naissance à un sel ammoniac à acide copulé, avec un amide nouvellement formé; j'y reviendrai plus bas. Là il n'est pas difficile d'éviter une erreur théorique; car l'action se passe, pour ainsi dire, devant les yeux. Mais combien n'y a-t-il pas, dans la nature organique, des corps nitrogénés qui, bien que formés autrement, présentent une semblable composition?

Les combinaisons copulées appartiennent non-seulement à des corps qui jouent le rôle d'acide ou de base; elles ont aussi lieu pour des corps qu'on peut considérer comme entièrement neutres : la salicine, dont je parlerai plus bas, en offre un exemple très-remarquable. Il se pourrait donc que le nombre des radicaux composés ne fût pas excessif, et que la variété en apparence infinie des combinaisons ne fût due qu'aux proportions si variables des copules.

Il suit de tout ce qui précède, qu'en supposant même, ce qui paraît démontré par l'expérience, que la théorie des radicaux

composés soit tout à fait exacte, il nous reste encore bien des choses à découvrir avant de pouvoir en faire une application certaine et satisfaisante. Tout ce que nous pouvons dire rationnellement, c'est qu'il existe des radicaux composés, et que leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre et les corps halogènes, ont une grande tendance à produire des combinaisons copulées, où l'un des termes conserve sa propriété (composé actif) à s'unir à d'autres corps, tandis que l'autre terme, que nous appelons *copule*, a perdu toute tendance de combinaison : il en existe cependant quelques exceptions, comme nous l'avons vu pour l'acide succinique, tome I, page 692.

Des conditions sous l'influence desquelles se forment, dans les êtres vivants, les matières particulières aux végétaux et aux animaux.

Les différentes espèces de plantes et d'animaux se nourrissent en général des mêmes matières; et il en résulte certains composés qui sont communs à tous les végétaux et animaux, mais fréquemment modifiés suivant chaque genre. Dans beaucoup de cas même, il se produit des substances particulières qui n'appartiennent qu'à une certaine espèce. Il ne nous est pas possible de scruter les circonstances qui y interviennent, et qui déterminent des transformations de la matière primitivement introduite.

Dans le principe, tout être appelé à la vie est pourvu des matières nécessaires à son premier développement; tel est le cas de la graine pour les végétaux, et de l'œuf pour les animaux; car, même chez les vivipares, l'animal préexiste, sous forme d'œuf, dans le sein de la mère. Mais cette force innée, *nisus formativus*, qui, sous l'action des circonstances favorables, porte la graine ou l'œuf à développer l'espèce d'où ceux-ci proviennent, c'est là un problème qu'on ne saura jamais résoudre.

Il est certain que l'intervention des agents ordinaires, tels que la chaleur, l'eau, la lumière, l'air, etc., sont indispensables dans les phénomènes de la vie. Mais, malgré notre sagacité, il ne nous est pas donné d'apercevoir le *spiritus rector* qui préside à ces opérations. Çà et là seulement il nous est permis de surprendre quelques secrets; le reste doit être abandonné aux investigations de l'avenir.

Nous croyons avoir surpris un des secrets de la nature dans l'ac-

tion de la force catalytique (tom. I, p. 110). Cette force paraît agir ici sur une bien plus vaste échelle que dans les phénomènes inorganiques. Tout tissu solide vivant, mis en contact avec un liquide, paraît être susceptible d'exercer une action chimique sur la matière qui s'y trouve en dissolution; de même qu'à son tour le corps dissous peut réagir, sans qu'il y ait un échange d'éléments. L'expérience nous apprend que l'action de la force catalytique est tout à la fois de nature chimique et physique. Ainsi, par exemple, l'albumine végétale des amandes peut, par voie de catalyse, décomposer l'amygdaline en huile d'amandes amères et en acide cyanhydrique, tandis que l'albumine d'autres semences n'a pas cette propriété, bien qu'on n'ait pu découvrir de différence sensible dans leur composition; et la diastase (principe de l'orge germée), qui à + 65° transforme l'amidon en sucre, perd cette propriété à + 70°, sans qu'il y ait aucun changement de composition. C'est par des actions catalytiques semblables qu'il s'opère, dans les êtres vivants, des transformations chimiques qu'on ne saurait expliquer par un échange réciproque des éléments. Bien qu'ici l'expérience directe nous manque, il y a des données contraires qui nous autorisent à croire que ce genre de transformations est bien moins rare qu'on pourrait se l'imaginer. Beaucoup d'affections chroniques des plantes et des animaux paraissent provenir de ce que les parties solides, destinées à des influences catalytiques, ne jouent pas leur rôle avec la force suffisante, et produisent quelquefois un effet anormal.

Cependant l'existence d'une force catalytique est encore contestée par quelques naturalistes, particulièrement par *Liebig* et son école, qui soutiennent que c'est là expliquer l'inconnu par l'inconnu. Mais il n'en est pas ainsi. Nous avons reconnu les traces de cette force dans la nature minérale aussi bien que dans la nature organique, depuis les effets du platine et du suroxyde manganique jusqu'à l'action de la diastase, de l'albumine des amandes, de la levure de bière, etc. Nous accorderons volontiers que nous sommes encore bien loin de connaître suffisamment cette force et ses effets, mais nous avons appris qu'elle existe : nous en voyons plusieurs produits différents, tels que dextrine, sucre de raisin, huile d'amandes amères, alcool, etc.

Nous ne connaissons une force autrement que par ses effets : nous savons que la force catalytique n'est ni la pesanteur, ni la

cohésion, ni l'affinité; et en admettant, ce qui est probable, que c'est une manifestation de la force électrique, nous devons croire qu'elle est d'une nature toute particulière, et si différente de l'électricité ordinaire, qu'elle mérite une dénomination spéciale.

Sur les métamorphoses ou transformations des corps organiques.

Des corps organiques en mélange à l'état humide, et abandonnés à une certaine température, éprouvent des altérations qui semblent destinées à ramener peu à peu les éléments à d'autres combinaisons qui les rapprochent de plus en plus du règne inorganique. Mais les matières pures, et exemptes de tout mélange organique étranger, s'altèrent elles-mêmes diversement, sous l'influence des réactifs chimiques : les éléments se groupent de manière à former des composés nouveaux, plus stables, après avoir parcouru une série de combinaisons intermédiaires moins stables. C'est ainsi que tout corps vivant détermine la formation d'une multitude de produits nouveaux appartenant à la nature organique, et qu'on peut aussi obtenir artificiellement. C'est là ce que nous appelons des *métamorphoses chimiques des matières organiques*. Les transformations chimiques résultant de la fermentation ou de la putréfaction sont connues depuis bien longtemps; celles qui sont produites par des moyens chimiques, bien qu'elles aient été observées par d'anciens chimistes, n'ont été parfaitement appréciées que dans un travail sur l'acide urique, publié en 1837 par *Wœhler* et *Liebig*. Ces produits de transformation forment depuis lors une division particulière dans l'histoire de chaque corps organique; et ils ont d'autant plus d'intérêt, qu'ils indiquent souvent ou font soupçonner la composition rationnelle du corps transformé.

Les substances qui ne se composent que de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, donnent rarement naissance à un grand nombre de transformations; mais l'accession du nitrogène les multiplie quelquefois prodigieusement. Une description détaillée des produits de transformation de l'acide urique ou de l'indigo remplirait un gros volume. C'est ainsi que le domaine de la chimie organique a été singulièrement élargi, bien qu'il n'y ait

guère plus de douze ans qu'on ait commencé à s'occuper sérieusement des produits de ce genre.

Un autre mode de transformation consiste à exposer les corps organiques secs à une température graduelle : la chaleur porte les éléments à s'unir d'une autre manière, et à former des combinaisons nouvelles particulières.

Je vais donner ici un aperçu général des transformations chimiques.

1. *Transformations opérées par voie de réduction.*

Les expériences tentées dans le but de réduire des matières organiques, c'est-à-dire, d'enlever ou de diminuer les proportions d'oxygène sans toucher aux autres éléments, ont bien rarement conduit à des résultats satisfaisants. Jusqu'à présent nous ne connaissons qu'un seul exemple d'un radical organique, le cacodyle, qui ait été obtenu par voie de réduction. Après la séparation de l'oxygène, les éléments du radical se groupent ordinairement dans d'autres rapports, et la réduction entraîne un autre mode de transformation. La combinaison avec un élément électro négatif, tel que l'oxygène, le soufre, les corps halogènes, et quelquefois le nitrogène (comme dans les nitrures métalliques), exerce sur le groupement des éléments des radicaux la même influence déterminée que l'eau ou les bases exercent souvent sur les acides. Il est donc facile de comprendre que la préparation d'un grand nombre de radicaux est à peu près aussi impossible que celle des acides anhydres isolés. Il y a même des radicaux qui, bien qu'ils soient isolés, ne sauraient être réduits par les moyens de la chimie minérale; car en se servant, par exemple, du potassium ou de son amalgame, on voit que l'eau qui s'y trouve se décompose, et qu'il se forme de la potasse qui s'unit à l'oxyde organique. A l'état sec, l'action ne se manifeste que par la chaleur; et alors la réduction a lieu avec production de lumière, et le composé organique se détruit.

Le courant électrique n'exerce pas non plus d'action directe sur les matières organiques ; mais il y a souvent une action indirecte provenant de l'oxygène ou de l'hydrogène, qui deviennent libres par suite de la décomposition de l'eau.

Il ne manque pas d'exemples de la réduction d'un oxyde à des

degrés d'oxyde bien inférieurs; mais cette réduction a lieu plus souvent par voie indirecte que directement. Dans ce dernier cas, il se manifeste fréquemment un phénomène qui a tellement l'air d'une réduction partielle, que la méprise est bien pardonnable. Je citerai, comme exemple, quelques matières colorantes, telles que l'indigo et la teinture de tournesol, qui se décolorent par l'action de certains oxysels au minimum, ou de sulfate alcalin, et se changent par là en corps tout différents; mais ces corps absorbent rapidement l'oxygène de l'air, et reviennent à leur état primitif. L'analyse ainsi que la synthèse démontrent ici l'effet d'une réduction partielle. Cependant *Dumas* a essayé de montrer pour l'indigo ce que *Kane* a indiqué pour le tournesol, savoir, que le phénomène consiste dans la décomposition de l'eau par l'action du corps réduisant, et dans la combinaison de l'hydrogène de l'eau avec le radical de l'oxyde coloré; celui-ci deviendrait ainsi l'oxyde d'un autre radical doué de propriétés différentes, mais dont l'hydrogène excédant pourrait être facilement enlevé par les corps oxydants. Le résultat de l'analyse confirme parfaitement cette manière de voir. Il est cependant possible, pour ne pas dire probable, que cette opinion n'est pas exacte; car, dans le cas de l'indigo, le changement s'opère par le concours de l'alcali libre, qui doit exister pour déterminer la formation du produit nouveau auquel il s'unit. C'est de cette combinaison alcaline que la partie réduite est précipitée par un acide. Il est clair que si dans cette action elle échange l'alcali contre 1 atome d'eau, on a un corps dont la composition empirique s'accorde avec l'analyse de *Dumas*, mais qui n'est qu'un oxyde inférieur uni à de l'eau. On n'a donc pas de raison pour regarder l'opinion de *Dumas* comme parfaitement exacte; car on peut expliquer la chose de deux manières différentes.

Les corps réductifs employés pour ces transformations sont:

1° Le *sulfide hydrique* ou ses combinaisons avec les sulfures alcalins. Quand on emploie le sulfide hydrique seul comme réductif, la liqueur se trouble, et du soufre se précipite. L'acide du sulfide hydrique n'est pas toujours immédiat: on sature le liquide (où la réduction doit s'opérer) de sulfide hydrique, on bouche le flacon hermétiquement, et on l'abandonne à une douce chaleur. Quand on se sert d'un sulfhydrate alcalin, le soufre qui se dépose reste, à l'état de composé soluble, avec le sulfure alcalin, à moins

que le radical de ce dernier ne s'oxyde également, et qu'il se développe plus de soufre que le sulfure alcalin restant ne peut en dissoudre. Dans ces cas, il s'effectue souvent un échange, de telle façon que le métal alcalin s'oxyde aux dépens de l'oxyde organique, dont le radical s'unit au soufre, et passe de là à l'état de sulfure à radical composé.

2° Le *phosphure et le tellurure hydriques* peuvent être employés dans certains cas où la tendance du soufre à se séparer donne un résultat mixte.

3° On peut se servir enfin d'un mélange de potasse caustique avec des *oxydes manganeux*, *ferreux*, *stanneux*, ou avec des *matières organiques* qui, combinées avec un alcali, sont très-propres à s'oxyder; par exemple, le sucre de raisin, l'acide pyrogallique, etc. Pour ce qui concerne l'exécution de ces expériences, je renvoie à l'article Réduction de l'indigo.

2. *Transformations opérées par les corps halogènes.*

Ce sont particulièrement le chlore et le brôme qui exercent sur les corps organiques une action modificatrice. Cette action a très-rarement lieu avec l'iode, qui se combine avec diverses matières organiques sans en altérer la nature.

Les changements effectués à l'aide du chlore ont été étudiés de préférence. Pour les produire, on expose le plus ordinairement le corps organique à l'action du gaz chlore sec et anhydre. Plus rarement on dissout le corps dans l'eau, et on y fait arriver le gaz chlore.

Si les matières ainsi traitées sont anhydres, l'action du chlore sera d'abord très-rapide, quelquefois avec dégagement de chaleur; celle-ci peut être assez forte pour causer des effets destructeurs. On tient alors le vase plongé dans de l'eau froide, ou dans un mélange d'eau et de glace. On fait arriver lentement le courant de gaz chlore. Peu à peu l'action devient moins vive, et semble enfin cesser tout à fait. On plonge ensuite le vase dans de l'eau, dont on élève la température graduellement jusqu'à + 30° ou + 40°, et enfin, mais très-lentement, jusqu'à l'ébullition; on continue à entretenir le courant de chlore jusqu'à ce qu'il cesse tout à fait, ce qui n'est pas facile à constater : c'est pourquoi on continue à faire arriver dans l'appareil le gaz chlore jusqu'à ce qu'on ait quelque

raison de croire que l'action est terminée. Quelque vive que soit d'abord cette action, elle se ralentit peu à peu, au point d'exiger quatre à cinq jours pour produire un effet marqué.

Les expériences se font de deux manières : 1° on remplit un grand flacon sec de gaz chlore, et on y introduit rapidement une quantité de matière déterminée ; puis on le bouche aussitôt à l'émeri, et on l'abandonne à lui-même dans un endroit où la lumière directe du soleil n'a point d'accès. Lorsque, au bout de quelque temps, la couleur du gaz a disparu, on débouche le flacon, et on l'adapte immédiatement à un appareil destiné à y faire passer un courant d'air desséché par de l'acide sulfurique et des fragments de potasse caustique ; le courant chasse le gaz du flacon. Ce gaz est de l'acide chlorhydrique. L'air doit être sec ; autrement il se déposerait, sur les parois du flacon, des vapeurs d'acide chlorhydrique liquide. Dès que l'air, sortant du flacon, n'a plus l'odeur de l'acide chlorhydrique, on le remplit de nouveau de gaz chlore sec, on le ferme, et on l'abandonne à lui-même. Cette opération se répète jusqu'à ce que la couleur du gaz chlore contenu dans le flacon cesse de disparaître au bout de quelques jours. L'action est alors accomplie, et le gaz chlore restant est expulsé par de l'air sec.

2° On introduit le corps destiné à l'action du chlore dans la boule soufflée au milieu d'une tige barométrique d'une longueur convenable. Les extrémités du tube sont recourbées de manière que la boule peut, suivant les circonstances, être plongée dans un bain d'eau froide ou d'eau chaude. On fait ensuite arriver par ce tube un courant de gaz chlore sec, dont la rapidité est en raison de l'absorption. Quelquefois l'absorption est si forte, que tout le gaz chlore est retenu ; on peut alors activer le courant, quand on a à sa portée quelque moyen réfrigérant. Si l'absorption est moins complète, on diminue l'intensité du courant, pour ne pas perdre inutilement le chlore qui se dégage par l'extrémité ouverte du tube. Il faut, si l'on veut éviter des longueurs, qu'il passe toujours un peu plus de chlore que la matière n'en absorbe. Il se perd donc, dans ce procédé, toujours un peu plus de chlore que dans la méthode précédente. Pour utiliser cet excès de chlore, on le fait absorber par de l'hydrate potassique ou calcique, ou bien on s'en débarrasse par l'établissement d'un fort courant ; le meilleur moyen consiste à faire l'opération à l'air libre dans un endroit isolé.

Pendant l'action du chlore sur la matière organique, il se forme du gaz acide chlorhydrique; mais il arrive que le gaz qui se forme d'abord est retenu par le corps organique, qui ne le cède au courant de chlore qu'après sa saturation complète ; ce que l'on reconnaît aux vapeurs fumantes de l'acide chlorhydrique à l'air. Si l'on plonge ensuite l'appareil dans un bain d'eau, le gaz acide chlorhydrique s'en va en grande partie, mais non complétement. On enlève la dernière partie qui reste par un courant d'air sec, ou, afin d'éviter l'action de l'oxygène, par un courant de gaz acide carbonique sec; l'appareil est laissé dans le bain d'eau, jusqu'à ce que le gaz qui passe n'entraîne plus d'acide chlorhydrique. Dans certains cas, on peut chasser plus facilement l'acide chlorhydrique à l'aide de la chaleur d'un bain d'eau dans un vase ouvert. L'excès du chlore y reste souvent d'une manière opiniâtre. On en débarrasse le plus facilement les composés liquides, en les agitant avec du mercure métallique; tandis qu'on distille les composés volatiles sur du mercure, et qu'on fait dissoudre et cristalliser les composés solides.

L'action du chlore varie suivant la lumière diffuse ou immédiate du soleil. Si, après avoir fait agir le gaz chlore à la lumière diffuse, on continue de le faire agir à la lumière directe, on obtient, après que l'action a cessé, un nouveau produit de transformation.

Les effets que le chlore produit dans ces cas peuvent être envisagés sous les rapports suivants :

1° Le chlore est absorbé sans qu'il se forme de gaz acide chlorhydrique, et une nouvelle combinaison de chlore prend naissance. Cet effet a lieu avec quelques corps exempts d'oxygène, qui peuvent être considérés comme des radicaux composés, formant un chlorure ou chloride. La naphthaline $= C^{10} H^{8}$ fournit un exemple de ce genre : elle donne ainsi un chlorure $= C^{10} H^{8} + Cl$, et un chloride $= C^{10} H^{8} + 2\,Cl$.

La même chose peut se présenter pour les oxydes inférieurs des radicaux organiques : le chlore s'unit à une partie du radical, tandis que tout l'oxygène se porte sur une autre partie; il résulte de là un oxyde ou un acichloride.

2° Le plus ordinairement l'hydrogène s'échange contre du chlore toutes les fois qu'il se dégage du gaz acide chlorhydrique. Cet échange se fait équivalent pour équivalent, ou il s'absorbe plus de chlore qu'il n'y a d'hydrogène échangé. Il se produit alors un

chlorure qui reste dans une partie non altérée du corps organique; mais ces cas sont de nature variable.

Nous avons vu, dans ce qui précède, que ceux qui ont étudié ces phénomènes de substitution, loin d'en considérer la nature intime, ne sont arrivés qu'à une doctrine purement empirique; ils expliquent ainsi uniformément les transformations de matières organiques par des corps halogènes, lors même que ces transformations sont poussées au point qu'il ne reste plus rien de la combinaison organique, si ce n'est le chlorure ou chloride carbonique formé comme un composé minéral. C'est là l'esprit de la théorie de substitution appelée *métalepsie*, d'après laquelle le chlore joue, dans ces composés, le même rôle que l'hydrogène ou que l'oxygène, lorsqu'il y a en même temps élimination d'hydrogène et d'oxygène. C'est ainsi que les partisans de cette théorie considèrent l'oxyde éthylique $C^4 H^5 O$, changé en 2 atomes de chlorure carbonique $\ddot{C}\,\ddot{Cl}^2$, encore comme un produit de nature organique; savoir, comme $= C^4 \ddot{Cl}^5 \ddot{Cl}$, composé dans lequel 5 équivalents de chlore jouent le même rôle que l'hydrogène dans l'oxyde éthylique, et l'équivalent de chlore le même rôle que l'oxygène. Le nom de théorie de substitution est sans doute exact, en désignant ce qui a lieu, savoir, que les corps halogènes se substituent à d'autres corps élémentaires : mais l'idée qu'implique le nom de métalepsie est tout à fait fictive, et, dans plusieurs cas, contraire à l'expérience : par exemple, lorsque les composés inorganiques, le chlorure et le chloride carboniques, forment le résidu de l'action du chlore. Je crois superflu de m'étendre davantage sur la réfutation de cette doctrine imaginaire. Nous allons maintenant examiner ce qui se passe dans ces phénomènes de substitution.

a. L'oxyde d'un radical organique échange un certain nombre d'atomes d'hydrogène contre un nombre égal d'atomes de chlore, sans qu'il se développe d'oxygène ou d'eau. Le radical composé perd ainsi de l'hydrogène; et il se produit un radical moins hydrogéné qui se partage entre l'oxygène et le chlore. Ainsi, par exemple, l'oxyde pycramylique (huile d'amandes amères), $C^{14} H^{12} + 2 O$, change 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de chlore; et il en résulte $C^{14} H^{10} Cl^2 O^2$, qui est la formule empirique du composé. En cherchant expérimentalement la formule rationnelle, on trouve que ce composé, dissous dans l'alcool et traité par de la potasse caustique, donne 1 atome de chlorure potassique et 1 atome de benzoate

potassique. Il renferme donc le radical de l'acide benzoïque, uni à 2 atomes d'oxygène et à 1 équivalent de chlore ; il consiste, ainsi que nous l'apprend la chimie inorganique, en une combinaison formée de 2 atomes d'acide anhydre, de 1 atome de chloride et d'un d'acichloride. Le carbone, le soufre, le chrôme, le tungstène, le molybdène, offrent des effets analogues. Le produit résultant de l'huile d'amandes amères est donc un biacichloride benzoylique, et son poids atomique est trois fois plus élevé que ne l'indique le principe de substitution empirique. Sa formule rationnelle est alors $= 2\,\dddot{B}z + Bz\,\ddot{C}l^3$, Bz étant $= C^{14}\,H^{10}$. A vrai dire, il n'y a pas ici de substitution ; mais il s'est formé un nouveau radical dans lequel le chlore et l'oxygène se sont partagés. Nous donnerons plus bas plusieurs exemples de semblables transformations.

Dans la formation de ces composés il arrive quelquefois que le chloride devient la copule de l'acide ; et il semble alors qu'on ait affaire à un acide dont le radical contiendrait du chlore. Nous avons déjà signalé un pareil exemple (à l'acide chloroxalique $= \dddot{C} + \ddot{C}\,\ddot{C}l^3$) dans le tome I, p. 599.

Dans d'autres cas, le chloride existe à un degré de combinaison supérieur à l'oxyde, parce que la quantité de l'oxygène existe dès le principe, et que le chlore s'y trouve en excès. Il arrive alors qu'il s'absorbe plus de chlore que n'en exige l'hydrogène éliminé.

b. Dans la plupart des cas où le chlore se substitue exactement à l'hydrogène, cette substitution s'arrête à un point fixe qu'elle ne dépasse pas, si l'expérience se fait à une température basse et à la lumière diffuse; elle dépose au contraire ce point, si l'expérience se fait à la lumière directe du soleil. Dans le premier cas, l'hydrogène n'est jamais complétement remplacé par le chlore, tandis que cela a lieu quelquefois dans le dernier cas. Il y a donc dans le composé organique une certaine quantité d'hydrogène qui peut être remplacé par du chlore, et une autre quantité qui ne peut pas l'être. Cette circonstance a attiré l'attention des partisans de la théorie typo-métaleptique; ils en ont conclu que l'hydrogène est contenu dans le même corps à deux états différents. On a supposé qu'une partie seulement de l'hydrogène existe dans le type comme hydrogène, que l'autre y est représentée par l'oxygène, et qu'on ne peut en remplacer que l'une des deux espèces.

Or nous savons maintenant, d'une manière plus certaine qu'à

l'époque où cette hypothèse fut établie, qu'une partie des matières organiques sont composées d'un oxyde actif et d'un corps copulé (qui peut être un radical, un oxyde, un chlorure, etc.), et que l'atome de l'oxyde actif peut se combiner avec un ou plusieurs atomes de la copule. Pendant l'action du chlore sur un corps ainsi composé, il est facile de comprendre que le chlore agisse plutôt sur la copule que sur l'oxyde actif; que si la copule (ce qui arrive probablement très-souvent) est un carbure hydrique, l'action du chlore peut consister en ce que la copule se change en un chlorure carbonique, sans perdre ses propriétés fondamentales : le premier atome de la copule peut se changer très-facilement en chlorure carbonique, tandis que le second atome exige pour cela une température plus élevée et une action prolongée du chlore, et le troisième une action encore plus forte du chlore. On obtient alors le même oxyde actif, mais avec une copule transformée; par exemple, si celle-ci est formée de 3 atomes de $\text{Ꞓ}\,\text{H}^3$, la copule du premier degré sera $\text{Ꞓ}\,\text{Ꞓl}^3 + 2\,\text{Ꞓ}\,\text{H}^3$, celle du second $2\,\text{Ꞓ}\,\text{Ꞓl}^3 + \text{Ꞓ}\,\text{H}^3$, et celle du troisième $3\,\text{Ꞓ}\,\text{Ꞓl}^3$. Il suit de là que si l'oxyde organique est un acide ainsi copulé, celui-ci (dont la composition est restée intacte) conservera les propriétés d'un acide, de manière qu'on a obtenu trois acides différents au moyen de trois copules de composition différente. Sans doute on ne peut démontrer qu'il en soit ainsi lorsque l'oxyde actif a un radical composé; mais il est évident qu'un pareil cas peut exister, et qu'on ne doit pas en nier la possibilité.

Cet échange successif de l'hydrogène contre du chlore peut s'effectuer aussi d'une manière toute différente. Prenons pour exemple l'acide acétique, dont nous ignorons encore si c'est un acide à radical $= C^4\,H^6$, ou de l'acide oxalique copulé avec $C^2\,H^6$. Je cite cet exemple sans lui donner une valeur exagérée. En échangeant, dans la copule supposée $\text{Ꞓ}\,\text{H}^3$, 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de chlore, on a pour résidu $\text{Ꞓ}\,\text{H}^2 + \text{Ꞓl}$, c'est-à-dire, du chlorure élaylique; en échangeant 2 équivalents d'hydrogène, il reste $\text{Ꞓ}\,\text{H} + 2\,\text{Ꞓl}$, c'est-à-dire, du chlorure formylique, et après l'échange des 3 équivalents, il reste $\text{Ꞓ}\,\text{Ꞓl}^3$, c'est-à-dire, du chlorure carbonique, et l'acide est alors de l'acide chloroxalique. On n'a jamais cherché si l'acide acétique peut offrir un semblable échange par fractions, parce qu'on a toujours poussé à la transformation de l'acide acétique par le chlore jusqu'aux dernières

limites. Si cet échange a lieu, nous pourrons admettre que l'acide acétique est de l'acide oxalique copulé. L'expérience n'a pas encore prononcé à cet égard.

Dans les cas où la copule est l'oxyde d'un radical formé de carbone et d'hydrogène, le phénomène change : la copule se transforme soit en un oxychlorure d'un autre radical moins hydrogéné, soit en un oxychlorure carbonique sans hydrogène, qui ne cesse pas d'être une copule pour l'oxyde actif. Nous connaissons plusieurs acides inorganiques copulés avec des matières organiques, où la copule peut être graduellement altérée par d'autres réactifs que des corps halogènes; et cependant elle reste, comme telle, unie à l'acide inorganique. J'en donnerai plus bas des exemples remarquables à l'article Acide sulfindigotique.

J'emprunterai maintenant à la chimie minérale la démonstration des idées émises. Les exemples sur lesquels je vais m'appuyer sont tirés d'un travail très-important de *Kolbe*, qui parut dans le cours de l'année 1845 ; c'est pourquoi il n'en a point été question dans le tome I.

A la page 622 du tome I, il est fait mention d'un corps qui avait été considéré comme une combinaison d'acichlorure carbonique avec l'aci-chlorure de soufre, et qui se produit quand on traite le sulfide carbonique par l'eau régale. *Kolbe* a conclu, d'après la réaction de ce corps avec la potasse caustique, que sa composition est beaucoup plus simple, c'est-à-dire, une combinaison de chlorure carbonique et d'acide sulfureux $= C\,Cl^2 + \ddot{S}$.

Quand on dissout ce corps (2 atomes) dans l'hydrate potassique (2 atomes), il se produit 1 atome de chlorure potassique et 1 atome d'un sel potassique, dont l'acide est $= C\,Cl^3 + \dddot{S}$, c'est-à-dire, de l'acide carbonico-chloro-dithionique. Un équivalent de chlore, absorbé par le potassium, est échangé contre 1 atome d'oxygène de la potasse, et il s'est formé du chlore carbonique et de l'acide dithionique; mais, malgré cet échange entre les éléments, la nouvelle copule est restée unie au nouvel acide. Cet acide est puissant, et peut être séparé sous forme cristalline. Sa copule est la même que celle de l'acide chloroxalique.

En dissolvant l'acide cristallisé dans l'eau et en y plongeant du zinc métallique, on voit qu'il se dissout, pour chaque atome d'acide, 2 atomes de zinc, mais sans aucun indice de dégagement

gazeux; et on obtient, dans la liqueur, deux sels de zinc, dont l'un est un chlorure zincique, et l'autre un sel zincique uni à un acide nouveau qui a perdu 1 équivalent de chlore, et absorbé 1 équivalent d'hydrogène qui autrement, pendant l'oxydation du zinc, se serait dégagé à l'état de gaz. Le chlorure carbonique a ainsi donné naissance à du chlorure formylique, et le nouveau composé est de l'acide formylo-chloro-dithionique, c'est-à-dire, de l'acide dithionique, dans lequel la copule est représentée par le chlorure formylique $= C^2 H^2 \overline{Cl}^2 + \dddot{S}$. Cet exemple prouve que le chlore peut être remplacé par l'hydrogène, et que cette substitution peut donner naissance à un nouveau radical.

Quand on mêle l'un de ces acides dithioniques copulés en dissolution avec un atome d'acide sulfurique, il se dissout du zinc métallique jusqu'à saturation, sans aucun dégagement de gaz hydrogène, et il reste dans la liqueur trois sels zinciques, savoir, du chlorure zincique, du sulfate zincique, et un sel de zinc formé par un nouvel acide copulé, dans lequel 2 équivalents de chlore sont remplacés par 3 équivalents d'hydrogène. Le chlorure carbonique de l'un des acides employés s'est transformé par l'échange de 2 équivalents de chlore, et le chlorure formylique de l'autre, par l'échange de 1 équivalent d'hydrogène en chlorure élaylique $= C^2 H^4 \overline{Cl}$; de là le nouvel acide $= C^2 H^4 \overline{Cl} + \dddot{S}$, c'est-à-dire, de l'acide élaylo-chloro-dithionique. Si, dans l'expérience citée, on ajoute plus de 1 atome d'acide sulfurique, l'excès de zinc se dissout avec dégagement de gaz hydrogène, et le chlorure élaylique n'échange pas alors son équivalent de chlore contre de l'hydrogène.

Quand on dissout dans l'eau un sel potassique formé par l'un des trois acides dithioniques copulés, et qu'on l'expose, entre deux lames de zinc, à un courant électrique, par exemple à 3, à 4 couples d'une pile de *Bunsen*, on remarque que ce dithionate se change en un quatrième dithionate à acide copulé, dans lequel tout le chlore a été échangé contre de l'hydrogène, et $\overline{C}\,\overline{Cl}^3$ s'est converti en $\overline{C}\,H^3$. Dans cette transformation, tout le chlore s'unit au zinc, et forme, avec l'oxyde zincique qui vient de se produire, un sous-chlorure zincique, et l'hydrogène qui se développe pendant l'oxydation du zinc se porte sur l'acide. Cet acide se compose alors de $\overline{C}\,H^3 + \dddot{S}$. La copule y est la même que dans l'exemple cité de l'acide acétique, en admettant qu'elle s'y trouve

unie à de l'acide oxalique. D'après les expériences de *Kolbe*, on peut, d'une manière toute semblable, ramener l'acide chloroxalique à l'état d'acide acétique. C'est un radical composé qui a reçu le nom de méthyl, dont on connaît un oxyde, un sulfure, un chlorure, etc. Le nouvel acide a reçu le nom d'acide méthylo-dithionique.

Ces expériences simples démontrent clairement que :

1° Une copule peut, malgré les modifications que subit sa composition, conserver sa place comme copule.

2° Lorsque la copule est un chlorure carbonique, et que le chlore y est partiellement échangé contre de l'hydrogène, il se produit de nouveaux radicaux de carbone et d'hydrogène, dont le chlorure ou chloride reste comme copule dans la combinaison; et après l'échange complet du chlore, il se forme un carbure hydrique qui prend, comme copule, la place du chlorure. Il suit de là que le même phénomène doit se présenter lorsque, au contraire, l'hydrogène s'échange contre du chlore.

3° L'action du courant électrique indique la possibilité de remplacer le chlore par de l'hydrogène; et, dans ce cas, l'hydrogène et le carbone forment un radical, où l'hydrogène occupe la place du chlore, mais sans en jouer le rôle. Les résultats des recherches de *Kolbe* complètent la réfutation de la doctrine métaleptique et de la théorie des types.

Mais ces idées, quelque évidentes qu'elles soient lorsque l'oxyde actif a un radical simple, deviennent problématiques lorsque le radical est composé et que la composition est inconnue. Sans doute on peut les appliquer à l'explication de ces phénomènes; mais, pour en déduire la composition rationnelle du produit obtenu par voie de substitution, il est indispensable de découvrir par un autre moyen la composition de l'oxyde actif, ce qui n'a jusqu'à présent réussi que dans un très-petit nombre de cas.

S'il se joint encore du nitrogène au composé, l'explication rationnelle d'une pareille substitution devient encore plus abstruse, et le champ est ouvert aux suppositions. Quand on remplace l'hydrogène du composé nitrogéné par du chlore, on remarque que tout le produit de substitution est souvent un acide qui, uni à de la potasse ou de la soude, se détruit brusquement sous l'influence de la chaleur, avec production de lumière, comme si

c'était un acide de chlore ou de nitrogène. Nous apprendrons plus bas à connaître des cas où l'on dirait qu'il s'est formé un acide hypo-chloreux, $\dot{C}l$, ou de l'acide chloreux, $\ddot{C}l$. Mais cette production de lumière ne présuppose pas nécessairement l'existence d'un semblable acide dans le composé ; car, dans une combinaison brusque du chlore avec le potassium à une température un peu élevée, l'oxygène de la potasse devient libre, et peut donner naissance à un phénomène igné avec les parties combustibles du sel.

Il reste encore beaucoup de découvertes à faire pour arriver au développement rationnel de ces faits. Ces découvertes ne sauraient découler d'un plan arrêté ; mais un heureux hasard pourra mettre l'observateur attentif sur la voie. Il faut donc abandonner les explications rationnelles à l'avenir, et nous contenter des résultats empiriques, comme étant seuls certains. Mais lors même que nos idées à ce sujet ne seraient pas suffisamment mûres, il n'en faut pas pour cela attaquer toute autre opinion individuelle qui ne s'y rattacherait pas.

J'ai dit plus haut que l'action du chlore sur les matières organiques est bien plus profonde, si elle s'effectue sous l'influence directe de la lumière du soleil. Souvent l'oxyde actif est détruit, et l'acichloride formylique se combine en différentes proportions avec l'acétyl. Après que l'action du chlore à la lumière du soleil est complétement terminée, il ne reste souvent que du chlorure carbonique : l'hydrogène s'unit en partie au chlore et en partie à l'oxygène du corps organique. Mais cette action, quand elle est poussée trop loin, ressemble à une destruction plutôt qu'à une combustion par le chlore : les éléments se réunissent alors pour former des composés inorganiques.

Le *brôme* détermine des transformations semblables à celles du chlore ; les produits de l'un et de l'autre se ressemblent tellement par leur aspect et leurs propriétés chimiques, qu'il est impossible, sans une analyse, de les distinguer entre eux. Dans quelques cas cependant, le brôme n'agit pas aussi profondément que le chlore; en d'autres termes, le brôme remplace moins d'équivalents d'hydrogène que le chlore. Comme le brôme est liquide, on pourrait s'en servir plus commodément, s'il n'était pas si cher.

L'*iode* a une tendance de combinaison trop faible pour agir, comme le chlore et le brôme, par le contact immédiat. Il est

cependant probable qu'il pourrait produire, par voie indirecte, des composés analogues aux précédents. On assure que l'iode colore en jaune tous les composés nitrogénés, et qu'on peut regarder cette coloration comme la pierre de touche d'un produit nitrogéné. Il se combine, sans substitution, avec quelques corps organiques, par exemple l'amidon; et certaines huiles volatiles s'y échauffent jusqu'à l'inflammation.

Le *cyanogène* peut aussi former des combinaisons semblables, mais toujours par voie indirecte. Il ne forme point de composé par substitution directe.

3. *Transformations par l'influence des acides.*

Les acides agissent sur les corps organiques de diverses manières. Les uns agissent sans oxydation, par une sorte de catalyse; les autres, en se décomposant, sont des moyens d'oxydation.

Beaucoup de matières organiques se transforment par suite d'un contact prolongé avec les acides concentrés ou avec les acides étendus et chauffés. Cette transformation n'est point due à une tendance des acides à se combiner avec les produits qui peuvent prendre naissance : il faut en chercher la cause dans une action catalytique; c'est le cas de la plupart des acides, soit organiques ou inorganiques, avec la seule différence que l'action catalytique est beaucoup plus rapide pour les acides électro-négatifs puissants que pour les acides faibles. Il y a cependant certains effets catalytiques produits par tel acide, et que ne pourrait produire tel autre acide. J'en citerai des exemples, quand je traiterai de la transformation de l'amidon en xyloïdine par l'acide nitrique concentré, et de la transformation de l'acide oléique en acide élaïdique au moyen de l'acide nitreux. D'autre part, l'amidon se change, sous l'influence de l'acide nitrique aussi bien que d'autres acides dilués, en sucre de raisin et en dextrine, et même en acide ulmique, acide humique, etc., par l'action d'une ébullition prolongée. Les produits qui prennent ainsi naissance seront décrits, à propos de chaque corps organique d'où ils proviennent; et, en cas de besoin, il leur sera consacré un article spécial, se rattachant à d'autres corps semblables.

En dehors de ces effets catalytiques, il peut y avoir des cas où

les produits de transformation se combinent avec les acides. Mais bien que cette circonstance facilite la transformation, ce n'en est pas la cause unique et première; car l'action catalytique continue même là où il ne se forme aucune combinaison avec l'acide catalysant, ainsi que nous en aurons des exemples nombreux à l'article Formation des éthers.

Les acides dont l'action a été le mieux étudiée sont les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Ce dernier agit, dans un grand nombre de cas, comme l'acide sulfurique. L'action ne dépend donc pas de la composition des acides, mais de leurs propriétés électro-négatives.

L'*acide sulfurique concentré* s'unit à beaucoup de matières organiques solubles dans l'eau, et les dissout. Quelques-uns n'éprouvent par là aucune altération : par l'addition de l'eau, les matières dissoutes se précipitent, ou elles cristallisent si l'acide se dilue lentement en absorbant l'humidité de l'air. D'autres s'altèrent par la dissolution dans l'acide sulfurique : on ne les en retire plus à leur état primitif; elles se sont converties en une ou plusieurs substances de nature différente. L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau concourt souvent à cette transformation : l'hydrogène et l'oxygène du composé organique se combinent pour former de l'eau. Un pareil effet se manifeste quelquefois déjà à froid, et sans que la solution se colore; mais ordinairement celle-ci devient jaune, brune, rouge, plus rarement bleue. Les nouvelles substances colorantes ainsi formées sont rarement stables : elles se confondent graduellement les unes dans les autres. La couleur change alors à mesure que telle autre nuance commence à prédominer, et le phénomène finit ordinairement par la production de la couleur brun foncé ou noire. Ces changements peuvent avoir lieu, sans que l'acide se décompose. Si cette décomposition a lieu, l'odeur de l'acide sulfureux l'indique toujours suffisamment. Beaucoup de corps organiques commencent à dégager de l'acide sulfureux, déjà à la température ordinaire; d'autres supportent une chaleur de + 50° à + 100°, sans donner lieu à ce dégagement; mais tous décomposent l'acide sulfurique (avec dégagement d'acide sulfureux) à une température voisine de son point d'ébullition. Il se forme alors des produits noirs, souvent insolubles dans l'acide, et qui épaississent la liqueur. Ces produits de décomposition sont identiques par leur aspect : ils contiennent souvent de l'acide

sulfurique, auquel ils servent de copules. Dans la plupart des cas, il se forme, d'après les expériences d'*Hatchett*, un corps acide qui, à en juger par ses propriétés, appartient aux acides du tannin. La plupart de ces produits noirs sont, jusqu'à un certain point, solubles dans l'acide sulfurique, et en sont précipités par l'eau. L'alcool en dissout une partie, et la potasse caustique en dissout d'ordinaire toute la masse. Ces matières, qui ressemblent beaucoup aux acides formés dans l'humus par suite de la décomposition des substances organiques, n'ont pas encore été soumises à des recherches convenables.

L'acide sulfurique a aussi pour effet de former, avec la plupart des corps organiques, des acides copulés; nous en connaissons déjà un grand nombre, et on en découvrira encore beaucoup d'autres. Peu de corps se combinent avec l'acide sulfurique, sans subir auparavant un changement dans leur composition. La plupart s'altèrent, de manière à céder de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions, pour former de l'eau; quelques autres dégagent de l'oxyde et de l'acide carboniques, ou un mélange des deux gaz, et le résidu sert de copule à l'acide sulfurique. Dans la plupart des cas, cette action, si elle n'est pas produite par l'acide sulfurique concentré ordinaire, l'est par l'acide sulfurique fumant, en faisant lentement condenser les vapeurs de l'acide anhydre par la matière organique. Souvent la formation de l'acide copulé ne s'effectue pas sur-le-champ; le corps insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfurique, auquel il est susceptible de s'unir comme copule, peut, quelques instants après sa dissolution, en être précipité par l'eau. Mais, au bout de six à dix heures, la combinaison copulée s'est effectuée, et l'eau n'en précipite plus rien, ou n'en précipite qu'une petite quantité, qui n'avait pas encore achevé son union, ou qui ne pouvait plus se convertir en copule, parce que l'eau formée avait détruit la force du restant de l'acide sulfurique. Une légère élévation de température de + 40° à + 50° hâte considérablement cette combinaison.

Au moment où l'acide sulfurique s'unit à un corps organique, il se développe une chaleur souvent assez forte pour donner naissance à une transformation différente de celle que l'on se proposait. Dans ce cas, on verse l'acide dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, et on y ajoute la matière par petites portions, à mesure

qu'elle se dissout. Avec l'acide sulfurique anhydre, on procède ordinairement de manière à le mettre dans un vase particulier, placé dans un autre flacon contenant la matière organique; puis on ferme le flacon. L'acide sulfurique anhydre est si volatil, qu'il répand dans le flacon des vapeurs qui sont sans cesse absorbées par la matière organique; mais, rarement, cette absorption est assez prompte pour déterminer une action nuisible. On peut aussi placer les deux vases, l'un à côté de l'autre, sur une lame de verre dépolie, et les couvrir d'une cloche de verre à bords dépolis et enduits de suif. Lorsqu'on n'a plus d'échauffement à craindre, on broie la matière organique avec l'acide sulfurique liquide dans un mortier de porcelaine.

Pour séparer l'acide sulfurique copulé d'un excès d'acide sulfurique libre, on étend la masse d'eau, et on sature l'acide dilué par une base qui donne, avec l'acide sulfurique libre, une combinaison peu soluble, et, avec l'acide copulé, une combinaison soluble. Pendant cette dilution il se produit facilement un développement de chaleur, nuisible à la stabilité du composé; il faut donc ajouter l'acide goutte à goutte dans une grande quantité d'eau, en agitant continuellement; et s'il se produit une légère élévation de température, il faudra refroidir le mélange avant d'y ajouter une nouvelle quantité d'acide. Lorsqu'on fait usage de l'acide anhydre, il est souvent bon d'en exposer un excès à l'air, pour qu'il attire d'abord l'humidité de l'air, avant qu'on ne l'étende d'eau. Pour saturer l'acide, le mieux est d'employer le carbonate plombique pur, parce que le sulfate plombique copulé peut être décomposé par le sulfide hydrique. Cependant il y a des acides de soufre copulés qui forment, avec l'oxyde plombique, un sel très-peu soluble qui, se précipitant en grande partie, occasionne une perte. Il faut donc, dans la préparation d'un acide sulfurique copulé, en essayer auparavant quelques petites portions. Le carbonate calcique n'a pas, autant qu'on sache, l'inconvénient de produire ainsi un sel peu soluble; mais, d'un autre côté, il est bien plus difficile de séparer de la dissolution du sel calcique copulé le sulfate calcique qui s'y trouve dissous, excepté dans les cas où la solution du sel copulé peut être mêlée avec de l'alcool sans qu'il n'y ait d'autre précipitation que celle du gypse. Il est, en outre, difficile d'enlever, par l'acide sulfurique, l'acide du sel calcique, sans que celui-ci

ne se souille d'un excès d'acide sulfurique et de sulfate calcique dissous. Ce dernier en est précipité par l'alcool; l'acide sulfurique l'est par l'oxyde plombique, et l'excès d'oxyde plombique dissous, par le sulfide hydrique. Le carbonate barytique est employé le plus souvent dans ces préparations, parce qu'il donne très-rarement des sels copulés peu solubles, et que la baryte peut être exactement séparée en employant les précautions convenables. Si ces sels copulés sont cristallisables, il vaudra mieux les purifier par la cristallisation avant de procéder à la séparation de l'acide copulé.

Relativement à la composition de ces acides, il arrive souvent que la copule est un carbure hydrique sans oxygène; plus souvent c'est l'oxyde d'un radical composé, le plus ordinairement d'un carbure hydrique. Tantôt c'est une combinaison de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec les éléments de l'acide sulfurique, dans un rapport difficile à établir rationnellement. Tantôt c'est la combinaison neutre d'un oxyde organique avec de l'acide sulfurique, qui ne peut être éliminé par des bases minérales, sans que le tout ne se décompose. Dans ce cas, l'acide copulé renferme deux atomes d'acide sulfurique, mais dont 1 atome seulement a la faculté de saturer des bases. Dans les cas les plus communs, 1 atome de la copule, qu'elle renferme ou non les éléments de l'acide sulfurique, est combiné avec 1 atome d'acide sulfurique actif. Mais il y a aussi des exemples où 1 atome de la copule peut être uni à deux atomes d'acide sulfurique actif; par exemple, l'oxyde œnylique, qui peut former, avec l'acide sulfurique, deux acides copulés, dont l'un se compose de 1 atome d'oxyde et de 1 atome d'acide sulfurique, et sature 1 atome de base, tandis que l'autre se compose de 1 atome d'oxyde œnylique et de deux atomes d'acide sulfurique, et sature deux atomes de base. Enfin, il y a des cas où la copule peut être un acide qui sature une quantité équivalente de base sans que le sulfate se sépare, mais qui, si la base n'est pas suffisante, reste comme copule en combinaison avec le sulfate neutre. Je renvoie ici à l'acide sulfosuccinique, déjà décrit dans le tome I.

A l'époque de la découverte des acides copulés, on admettait généralement que l'acide sulfurique s'y trouve converti en acide dithionique, et que l'acide copulé acquiert par là la propriété de former, avec la baryte, la chaux et l'oxyde plombique, des sels solubles, parce que l'acide dithionique donne aussi, avec ces bases, des sels solubles. Cette doctrine de la formation de l'acide dithio-

nique manqua de point d'appui dès le moment que l'on découvrit plusieurs cas où la copule peut être séparée de l'acide sulfurique, qui recouvre alors la propriété de former, avec les bases indiquées, des sels peu solubles. Mais comme nous venons de voir des cas où l'acide dithionique forme des combinaisons copulées, il est quelquefois fort difficile de décider quel est véritablement le composé acide dans un acide copulé. *Liebig* a indiqué, comme un moyen d'y reconnaître la présence de l'acide dithionique, de fondre le sel avec l'hydrate potassique, et de chauffer la masse jusqu'à carbonisation. On obtient ainsi du sulfate potassique, d'où l'acide sulfureux peut être expulsé par l'acide sulfurique. Mais *Magnus* a montré que la même chose a lieu dans les cas où l'acide sulfurique copulé ne renferme point d'acide dithionique.

L'*acide phosphorique* et l'*acide arsénique* en dissolution présentent la même action catalytique que les acides en général. Mis dans des conditions favorables, ils peuvent également produire des acides copulés; mais on n'en connaît qu'un très-petit nombre. L'acide phosphorique anhydre, chauffé doucement avec les matières organiques, les altère ordinairement au point que l'hydrogène et l'oxygène s'unissent pour former de l'eau, et des corps nouveaux, souvent volatils, prennent naissance.

L'*acide chlorhydrique* ressemble beaucoup, dans ses effets, à l'acide sulfurique son action est seulement plus faible. A l'état concentré et bouillant, il détermine la formation de produits bruns, analogues à de l'ulmine. Il ne forme pas de combinaison avec les copules.

L'*acide nitrique* agit le plus ordinairement comme un moyen d'oxydation, bien qu'il y ait des cas où il exerce une action catalytique sans oxydation.

S'il est de moyenne concentration, c'est-à-dire, si sa densité est de 1, 2, à 1, 3, il sera décomposé, à chaud, par la plupart des corps organiques : il se dégage du gaz oxyde nitrique, et il se forme des produits d'oxydation qui se succèdent et se détruisent mutuellement, de manière qu'il ne reste à la fin qu'un corps inaltérable par l'action ultérieure de l'acide nitrique. Celui-ci donne ainsi naissance à une foule d'acides, dont les uns, comme les acides carbonique, oxalique, succinique, peuvent être aussi produits par d'autres moyens, tandis que les autres, tels que les acides saccharique, mucique, subérique, etc., ne peuvent être

obtenus que par l'action de l'acide nitrique. Le produit final de l'action de l'acide est souvent un mélange de plusieurs acides, par exemple, de l'acide oxalique avec l'acide nitrique copulé, parmi lesquels l'acide nitropiérique se rencontre le plus fréquemment.

L'acide nitrique donne un grand nombre d'acides copulés; on les reconnaît facilement à ce que leurs sels, particulièrement ceux à base alcaline, se décomposent par une chaleur brusque, souvent avec détonation et production de lumière, pendant que la masse se charbonne. Quelques-uns de ces acides nitriques copulés sont colorés en jaune, tandis que d'autres sont incolores, mais susceptibles de donner des sels jaunes ou d'un jaune rouge; d'autres, enfin, donnent des sels incolores. Les acides nitriques copulés se composent, soit d'un oxyde organique, formé par l'influence de l'acide auquel il s'unit comme copule, soit de la combinaison neutre d'un oxyde organique avec l'acide nitrique ou l'acide nitreux, qui constitue alors la copule. Ce sont les composés qui, étant chauffés, détonent d'ordinaire avec le plus de violence, parce qu'ils renferment deux atomes d'acide pour chaque atome de sel.

Quelquefois il se produit, par l'action de l'acide nitrique, un corps non acide, qui est la combinaison neutre d'un oxyde organique avec l'acide nitrique ou l'acide nitreux; les alcalis n'en séparent pas l'acide. Une pareille combinaison se reconnaît communément à ce que, sous l'influence de la chaleur, elle se détruit brusquement et avec déflagration.

4. *Transformations d'oxydation par la voie humide.*

Si, dans les altérations par oxydation, on veut empêcher la formation de produits qui contiendraient des éléments de l'acide, il faut se garder d'employer l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, ou un mélange des deux; car, dans ce dernier cas, il pourrait s'ajouter du chlore au composé qui se forme.

On se sert alors le plus ordinairement de l'acide sulfurique, étendu de son poids ou un peu plus d'eau, et mêlé avec de l'oxyde manganique, dont la quantité représente $1\frac{1}{4}$ partie du poids de l'acide sulfurique concentré. Si l'on ajoute enfin la ma-

tière organique en proportion convenable et qu'on chauffe doucement le mélange, l'action devient très-violente : l'acide carbonique qui se dégage fait déborder la masse. On exécute d'ordinaire cette opération dans un vase distillatoire : dans la plupart des cas, on choisit la cornue d'une capacité assez grande pour contenir dix fois le volume de la masse employée. Après que le dégagement du gaz acide carbonique a cessé, on chauffe la masse jusqu'à l'ébullition, et on distille une partie du liquide. On verse ensuite une plus grande quantité d'eau dans la cornue, et on continue la distillation jusqu'à ce que l'eau qui passe n'entraîne plus rien. Dans cette opération, l'oxyde manganique et l'acide sulfurique donnent naissance à du sulfate manganeux, qui se dissout pendant que l'oxygène développé réagit sur la composition du corps organique. Parmi les produits de la distillation, il se trouve d'ordinaire de l'acide formique, qui peut souvent devenir un produit principal (Voir tome I, p. 645). Les produits non volatils restent dans la cornue en mélange avec le sel manganeux, que l'on ne saurait séparer autrement que par l'alcool : le sel de manganèse se précipite, tandis que le produit organique se dissout dans l'alcool.

Une méthode plus commode, mais aussi plus coûteuse, consiste à employer, au lieu de l'oxyde manganique, le bichromate potassique ; l'acide chromique oxyde le corps organique, pendant qu'il se forme un composé d'oxyde chromique avec la potasse qui reste en dissolution.

On a aussi commencé à se servir d'un mélange d'acide sulfurique étendu avec le chlorate potassique : il se forme en grande partie des produits chlorurés, et certaines substitutions de l'hydrogène au chlore se font ainsi plus rapidement que par l'action immédiate du gaz chlore.

L'acide iodique appartient également à ces corps qui oxydent les matières organiques par voie humide, pendant que de l'iode se réduit et se précipite. Ces effets n'ont été étudiés que par *Millon*, et ils ne sont encore connus que pour un petit nombre de corps. Je communiquerai ici un extrait des données obtenues par ce chimiste. L'acide oxalique se change par là complétement en acide carbonique, pendant que l'acide iodique se réduit à l'état d'iode. Si la quantité de l'acide iodique suffit à la décomposition de l'acide oxalique, un excès d'iode ne hâtera pas la décomposition. Une

quantité variable d'eau ne peut y exercer aucune influence, mais l'action de la température est très-marquée. Entre + 18° et + 22°, il ne se précipite de l'iode qu'au bout de trois ou quatre heures, et il se passe cinq à six jours avant que l'acide oxalique soit détruit. A + 10°, il n'y a pas d'action sensible après 24 heures; mais à + 60° l'acide oxalique est détruit en peu de minutes.

La lumière y exerce également une influence immédiate. Un mélange qui est resté inactif + 10°, commence à dégager du gaz acide carbonique dès que le soleil y tombe, et même longtemps avant que la température s'élève sensiblement. L'opération marche alors aussi rapidement qu'elle le ferait à la lumière du jour, à une température de + 25°.

Mais c'est la force catalytique qui détermine ici l'action chimique, en absence de la chaleur. Lorsque deux mélanges égaux donnent la même quantité de gaz dans un même intervalle de temps, et qu'on ajoute l'un des mélanges de l'éponge de platine, on remarque que le dernier donne, dans le même espace de temps, environ 60 fois plus de gaz que le premier. L'action de l'éponge de platine varie en raison de la quantité employée : cependant le double n'augmente l'action que d'un quart. L'introduction de l'iode accélère l'action d'une manière sensible; c'est pourquoi l'iode hâte l'opération à mesure qu'il se précipite. La poudre de charbon produit le même effet.

L'acide cyanhydrique possède, au contraire, la propriété d'arrêter complétement la marche de l'oxydation. A un mélange de 10 grammes d'acide oxalique et de 20 grammes d'acide iodique dissous dans 50 grammes d'eau, on additionna, au moment de sa décomposition, 10 gouttes d'acide cyanhydrique ordinaire, contenant 15 pour cent de son poids d'acide cyanhydrique anhydre. Le dégagement du gaz acide carbonique cessa, de manière à ne pouvoir être provoqué à + 60° ou + 80°. Tout resta ainsi intact pendant 14 jours. Mais, au bout de trois semaines, l'acide cyanhydrique avait formé du cyanure iodique; et alors le dégagement de gaz recommença. A cette occasion, il se produisit une petite quantité d'acide iodhydrique qui se conserva intact, malgré la présence de l'acide iodique; c'est au mélange de cyanure iodique qu'il faut attribuer cet effet : celui-ci s'oppose à une décomposition réciproque, comme l'acide cyanhydrique à l'oxydation de l'acide oxalique.

L'action de l'acide iodique sur les corps oxygénés ternaires et

quaternaires varie extrêmement. Les uns se décomposent complétement en acide carbonique et en eau; les autres forment des combinaisons intermédiaires, et d'autres restent inaltérés. Quand on aura bien étudié la nature de ces phénomènes, on y trouvera certainement des moyens de séparation, de purification, etc., dont nous n'avons pas encore d'idées.

Millon a divisé en trois classes les corps qu'il avait soumis à l'action de l'acide iodique. La *première* comprend les corps qui se décomposent comme l'acide oxalique; tels sont les acides formique, tartrique, citrique, méconique, lactique, mucique, amidon, sucre, dextrine, gomme, sucre de lait, salicine. La décomposition de tous ces corps est arrêtée par l'acide cyanhydrique, même à + 100°; elle est hâtée par l'éponge de platine et la lumière solaire. La *seconde* classe comprend les corps qui décomposent l'acide iodique avec une force telle que l'acide cyanhydrique ne saurait l'arrêter. Exemple : acétone, acide tannique, acide gallique, créosote, morphine, albumine, fibrine, gluten. A la *troisième* classe appartiennent les corps qui ne sont nullement oxydés par l'acide iodique; tels sont les acides acétique, butyrique, camphorique, la colle et l'urée.

5. *Transformations opérées par les alcalis.*

Les alcalis, en dissolutions étendues, exercent, comme les acides, une action catalytique sur les substances organiques; mais on n'en a pas encore fait une étude suffisante. Quelques matières organiques, traitées par un alcali, se décomposent, de manière qu'on ne les obtient plus intactes après la saturation de l'alcali par un acide. D'autres s'y combinent sans avoir précisément les propriétés d'un acide, et on les peut séparer sans altération. Quelquefois le corps organique, se combinant ainsi avec l'alcali, s'approprie les éléments de 1 ou 2 atomes d'eau, de manière à former un acide qui est neutralisé par les alcalis, et qui peut être déplacé par un acide plus puissant. Quelques-uns des acides ainsi produits sont très-stables, après leur séparation; d'autres n'ont qu'une existence éphémère : ils se décomposent particulièrement sous l'influence de la chaleur; l'hydrogène et l'oxygène absorbés se combinent pour reformer de l'eau, et rétablir le corps primitif avec toutes ses propriétés.

La plupart des matières organiques éprouvent, en présence d'un alcali libre, surtout caustique, une influence catalytique : elles absorbent l'oxygène de l'air et se changent par là diversement, mais ordinairement de manière qu'une partie de l'alcali se combine avec l'acide carbonique. Ce changement n'a pas lieu, si l'on empêche l'accès de l'oxygène de l'air. On peut, pendant des années entières, conserver des matières intactes dans des flacons pleins et fermés; mais, dès qu'on ouvre le flacon, la transformation commence. Les corps organiques, qui neutralisent les alcalis, n'éprouvent souvent aucune action de la part de l'alcali exactement nécessaire à la saturation; mais leur oxydation aux dépens de l'air commence, dès qu'on y ajoute un alcali libre. Les corps les plus décomposables éprouvent aussi cette transformation, quoique plus lentement, de la part d'un carbonate alcalin qui se change par là en bicarbonate. En général, les composés ainsi produits sont plus électro-négatifs que ceux qui sont détruits. Une dissolution, exposée à une pareille transformation, devient d'abord jaune, puis brunâtre, enfin brun foncé : le produit final est, dans la plupart des cas, un acide analogue à ceux de l'humus. Dans quelques cas, il se forme des composés intermédiaires rouges, verts ou bleus. Ici, comme pour les acides, la formation des produits est successive, et on réussit quelquefois à arrêter et à séparer un de ces composés intermédiaires; mais cette séparation est souvent très-difficile.

L'action de l'ammoniaque est plus faible que celle de la potasse et de la soude; il arrive souvent que les éléments de l'ammoniaque se portent sur le nouveau composé, non pas comme ammoniaque, mais dans d'autres rapports : peut-être l'hydrogène de l'ammoniaque s'y oxyde de manière à former de l'eau, et des espèces d'amides ou d'imides prennent naissance.

Les bicarbonates alcalins sont sans action.

Les transformations dont nous venons de parler s'effectuent dans des dissolutions étendues, et à la température ordinaire de l'été. D'autres changements, plus profonds, ont lieu, quand on fait bouillir des matières organiques avec une forte lessive de potasse caustique, et qu'on chauffe la masse jusqu'à la fusion, ou qu'on la fait fondre avec de l'hydrate potassique cristallisé. On peut élever la température jusqu'à ce que la masse commence à se colorer; mais il faut éviter une chaleur trop forte, qui pourrait

détruire de nouveau les produits de transformation. En même temps il se dégage, par suite de la décomposition de l'eau, de l'hydrogène, ainsi que du gaz ammoniac, si la matière organique était nitrogénée. La masse se gonfle; elle brunit d'abord, puis elle redevient incolore ou grise, suivant le degré de température convenable. Il se produit en même temps différents acides, qui restent en combinaison avec l'alcali. Les plus communs sont l'acide oxalique et l'acide acétique; mais il peut s'en former d'autres qui existent dans la nature vivante.

L'action de l'hydrate potassique pour séparer le nitrogène devient, à une certaine température élevée, si complète, que tout le nitrogène, lors même qu'il est contenu à l'état d'acide nitrique dans la combinaison, se change en ammoniaque. Le carbone s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau et de l'acide nitrique, tandis que l'hydrogène se porte sur le nitrogène pour former de l'ammoniaque qui se dégage. Cette méthode passe maintenant pour la meilleure, pour doser le nitrogène des matières organiques; je la décrirai avec détail dans le dernier volume de cet ouvrage. C'est *Vauquelin* qui découvrit la transformation du corps organique par l'hydrate potassique cristallisé; *Gay-Lussac* l'examina de plus près, et *Dumas* lui donna une application plus générale et plus complète.

Il y a encore beaucoup d'autres substances minérales, ou réactifs chimiques, propres à déterminer des transformations avec les composés organiques; tels sont le chlorure sulfurique ou phosphorique, les chlorures de zinc, d'étain, de mercure, des oxysels métalliques, faciles à réduire au minimum d'oxydation du métal, etc. Mais ces réactions n'ont été jusqu'à présent étudiées que pour un certain nombre de cas particuliers; nous n'avons donc pas des résultats généraux à communiquer à cet égard.

6. *Transformations des corps organiques, opérées par une température élevée.*

Toutes les matières organiques, exposées à une température graduelle, commencent à se détruire à un certain degré de chaleur. Plusieurs d'entre elles supportent à peine + 100°; beaucoup d'autres supportent + 150°; d'autres, + 200°; la plupart cependant sont détruites au-dessous de cette température. Les éléments

s'unissent alors entre eux pour donner naissance à une multitude de composés nouveaux, dont la plupart appartiennent à la classe des corps organiques; ils diffèrent entre eux suivant la différence de la matière d'où ils proviennent.

L'opération qui a reçu le nom de *grillage* consiste à chauffer un corps organique, à l'air libre, jusqu'au moment où il commence à se décomposer; et on le laisse plus ou moins longtemps exposé à l'action de cette température. Le corps ainsi chauffé devient d'abord jaunâtre, d'incolore qu'il était; puis il devient d'un brun de plus en plus foncé; la couleur indique que le degré de chaleur convenable a été dépassé. Il se produit ainsi plusieurs composés nouveaux qui seront décrits en temps et lieu. Le grillage est souvent employé pour les usages de l'économie domestique; par exemple, la torréfaction du café, celle de l'orge pour la fabrication de la bière, etc.

On donne le nom de *distillation sèche* à l'opération qui consiste à enfermer un corps fixe dans un appareil distillatoire, à l'abri du contact de l'air, et à l'y soumettre à l'action d'une température graduelle. Il se développe par là une foule de produits volatils, dont quelques-uns ne se condensent pas, comme l'acide carbonique, l'oxyde carbonique, le carbure hydrique; d'autres sont susceptibles de condensation; tels sont l'eau, les acides à radical composé, les huiles volatiles, d'abord incolores, puis jaunes et brunes, accompagnées de matières piciformes, non volatiles; et après la calcination de la masse dans la cornue, il reste du charbon.

Les corps nitrogénés donnent en même temps naissance à de l'ammoniaque. Si la quantité de nitrogène y est petite, l'ammoniaque est sursaturée par un acide, et on ne s'en aperçoit qu'après avoir sursaturé le produit de distillation acide par de la potasse ou de l'hydrate calcique. La plupart des corps nitrogénés rendent le produit de distillation alcalin; une partie des huiles volatiles forme des combinaisons copulées avec l'ammoniaque, ce qui détermine la formation de plusieurs bases salifiables particulières.

Les produits de la distillation sèche varient suivant les degrés de température; on peut donc retirer d'une même matière organique des composés très-différents, en tenant compte de la température, et en ne passant d'un degré à un autre que lorsque tous les corps qui doivent prendre naissance dans cet intervalle de

chaleur se sont formés ; on élève ensuite la température, et on y maintient la masse jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de produits volatils. Après que cette période est passée, on élève la température de nouveau jusqu'à ce que d'autres composés prennent naissance, et on maintient la distillation à cette température. Cette façon d'agir s'explique, parce que les corps organiques se divisent en certains produits volatils, dont la nature varie suivant des températures peu éloignées les unes des autres, et qui passent à la distillation ; il reste un ou plusieurs corps non volatils, que le degré de chaleur appliqué n'altère plus. Mais, à un degré plus élevé, ces corps eux-mêmes commencent à se décomposer, à leur tour, en produits volatils et non volatils, et ainsi de suite.

Or si, ce qui arrive souvent, on élève dès le principe la température uniformément, les produits de toutes ces périodes se mélangent, et, en réagissant les uns sur les autres, ils donnent naissance à d'autres composés qu'on n'aurait pas obtenus par l'application d'une chaleur fractionnée.

Si, pendant la distillation sèche, on fait intervenir des réactifs chimiques, tels que des composés de soufre ou de phosphore, des acides non volatils, des sels métalliques fixes, des alcalis caustiques, des hydrates terreux, etc., on obtient d'autres produits variés. La distillation sèche, convenablement étudiée, pourrait donc fournir des composés plus nombreux que ceux de la nature vivante. Je consacrerai à ce sujet un article spécial à la fin de la Chimie végétale. Mais j'aurai l'occasion de décrire plusieurs de ces produits en parlant des corps d'où ils proviennent, lorsque, par exemple, un acide organique donne, par la distillation sèche, naissance à un autre acide.

7. *Transformations des corps organiques par la décomposition dite spontanée.*

La nature semble vouloir imprimer le cachet de l'instabilité à tous les composés de nature organique. Ces composés, en effet, se détruisent tôt ou tard, soit en s'introduisant dans d'autres êtres vivants, soit en passant à l'état inorganique. Nous pouvons ainsi parvenir peu à peu à découvrir les voies secrètes dont se sert la nature pour arriver constamment à son but.

La plupart des corps organiques parfaitement purs peuvent être

conservés intacts à l'état solide pendant un temps déterminé; le contact de l'eau même ne contribue pas, dans beaucoup de cas, à leur décomposition. Mais lorsque deux ou plusieurs corps subissent ensemble l'action de l'air et de l'humidité, ils s'altèrent graduellement, en même temps qu'ils se dégagent des produits gazeux, et il reste des composés stables, tels que ceux de l'humus, qui sont destinés à la nutrition des plantes. Mais ceux-ci sont, à leur tour, décomposés par l'air et l'humidité, s'ils ne servent à aucun usage; au bout d'un temps assez long ils donnent naissance à de l'acide carbonique, de l'eau, du charbon, etc. Chez les débris de plantes fraîches et d'animaux, l'action de décomposition réciproque est souvent si violente, que la température s'élève, la masse s'échauffe et peut finir par brûler, de manière à revenir, par la voie la plus courte, à l'état de combinaisons inorganiques.

Les forces qui entrent ici en jeu ont été l'objet des recherches de plusieurs naturalistes; *Liebig* surtout s'est appliqué à leur examen. Les conditions indispensables pour cela sont la présence de l'eau, l'accès de l'air dans plusieurs cas, une température supérieure au point de congélation, et l'action réciproque de plusieurs matières entre elles. La cause de décomposition est, suivant *Liebig*, toute mécanique, bien que la transformation elle-même soit chimique. Lorsque dans un mélange de corps l'équilibre des éléments se trouble par suite d'un commencement d'oxydation aux dépens de l'air ou de toute autre manière, il se manifeste dans les moindres molécules un mouvement intérieur qui se communique de proche en proche aux autres corps, et la transformation se propage. *Liebig* entreprit une série d'expériences pour démontrer que, lorsque de deux corps dissous dans un liquide, l'un commence à être décompensé, l'autre ne tarde pas à l'être aussi. Ainsi, par exemple, quand on dissout du sucre de raisin et de l'urée dans l'eau, et qu'on ajoute de la levure de bière à la dissolution, on observe que le sucre se décompose par la fermentation alcoolique, mais que cette décomposition s'étend aussi à l'urée, qui n'est pas susceptible de la fermentation alcoolique. Dans les analyses végétales nous nous servons souvent de cette fermentation comme d'un moyen de détruire le sucre, et de le séparer des autres corps. L'argument ne s'applique donc qu'à un seul cas, et à la décomposition d'un corps dont les éléments peu-

vent être changés par tant de causes. *Liebig* allègue encore, à l'appui de son opinion, que, lorsqu'un corps combustible est enflammé par un autre corps déjà en combustion, la cause en est dans ce que l'un communique son état à l'autre. Mais, en même temps, il ajoute que la température seule peut produire cet effet, ce qui rend l'argument inapplicable. Il allègue encore qu'en mettant le suroxyde manganique en contact avec un acide et du suroxyde hydrique, on voit que le suroxyde de manganèse et celui de l'hydrogène perdent la moitié de leur oxygène : le mouvement intérieur de l'oxyde surmanganique se communique au suroxyde hydrique, qui perd par là également la moitié de son oxygène. Or la présence d'un acide serait ainsi plutôt nuisible qu'utile. La moindre parcelle de suroxyde manganique, jetée dans du suroxyde hydrique, donne naissance au dégagement d'oxygène, qui devient de plus en plus violent; la masse s'échauffe, et le suroxyde se trouve, au bout de quelques heures, complétement décomposé. Le suroxyde manganique ne perd pas une trace d'oxygène, et n'éprouve aucune altération. L'intervention d'un acide est donc loin de venir ici à l'appui de l'opinion que *Liebig* avait professée.

Pour faire ressortir l'influence que les matières organiques exercent les unes sur les autres, il a, selon moi, choisi un exemple exact dans l'action du suroxyde manganique et de l'éponge de platine sur le suroxyde hydrique; mais comme il n'admet pas l'influence catalytique, il a imaginé une action purement fictive. Je reviendrai plus bas sur ces transformations, ainsi que sur l'action des plantes cryptogames et des animaux infusoires, dont j'ai déjà dit un mot à propos de la génération équivoque.

Il y a plusieurs modes de transformation, mais ils ne sont pas communs à tous les corps. Ces modes sont : 1° *la fermentation alcoolique*, par laquelle le sucre, et d'autres corps susceptibles de se changer en sucre, se décomposent en acide carbonique et en alcool; 2° *la fermentation acide*, par laquelle plusieurs corps se changent en acides, comme acides acétique, butyrique, lactique; 3° *la décomposition lente*, par laquelle des matières organiques sèches se décomposent sous l'influence de l'air et de l'humidité, et se réduisent peu à peu en une poudre incohérente; 4° *la putréfaction*, par laquelle des substances dissoutes dans l'eau ou humectées et ramollies se détruisent, en dégageant la

plupart du temps des corps volatils fétides ; enfin, 5° *la décomposition qui s'effectue au fond de l'eau ou sous le sol, à l'abri du contact de l'air.* Les produits de cette décomposition se trouvent enfouis dans les tourbières et dans les profondeurs de la terre meuble ; ils sont dus souvent à des espèces végétales antédiluviennes, éteintes ; telle est l'origine des charbons de terre, de la houille, de l'anthracite, des résines fossiles.

Classification chimique des corps organiques.

La classification des composés inorganiques devrait servir de modèle à celle des corps organiques. Malheureusement nous ne connaissons pas la composition rationnelle de ces derniers avec autant de certitude que celle des premiers. Nous ne pouvons donc pas classer les corps organiques d'après des radicaux, oxydes, sulfures, chlorures, etc., et leurs combinaisons ; et il est impossible de prévoir quand nos connaissances seront mûres pour l'application générale d'une pareille classification. La composition empirique qui pourra être connue pour tous les corps ne saurait pas non plus servir ici de guide ; on réunirait ainsi des corps qui ont à peu près la même composition empirique, mais dont la composition rationnelle peut être très-différente.

Il a été jusqu'à présent impossible de trouver, comme base de la chimie organique, un principe scientifique et immuable. Il est résulté de là que presque chaque auteur a suivi un ordre différent dans l'exposition de la matière. Je vais rendre compte de l'ordre qui sera ici adopté.

La nature organique comprend les *végétaux* et les *animaux*. De là la division de la science en *chimie végétale* et en *chimie animale*.

De même qu'en histoire naturelle on classe les individus du règne végétal et du règne animal suivant leurs caractères, en genres et en espèces, de même on divise, en chimie, les corps organiques par groupes, fondés sur des analogies de propriétés communes. On a ainsi des acides, des bases, des huiles grasses, des huiles volatiles, des résines, qui, malgré leurs différences, présentent un certain air de famille. Cependant chaque genre offre, sous des rapports déterminés, des propriétés et une composition variables. Cette division, que nous adopterons, n'est pas appli-

cable à toutes les substances; et comme nous ferons l'histoire chimique de beaucoup de plantes ou de parties de plantes, nous comprendrons dans la chimie végétale des corps qui n'ont pu encore être classés, ou qui ont été étudiés d'une manière insuffisante. La chimie organique comprend un grand nombre de corps qui prennent naissance, soit par l'action d'une température élevée, soit par l'influence des réactifs sur les matières engendrées dans les êtres vivants, soit enfin par les transformations de celles-ci à l'air libre. Quelques-uns de ces produits peuvent être réunis dans des groupes généraux; mais d'autres, en plus grand nombre, ne sauraient l'être. Comme ces transformations seront l'objet d'une description particulière, on pourra ici traiter de leurs produits d'une manière très-intelligible pour le lecteur, bien que leur classification ne soit pas très-rationnelle. Dans un ouvrage d'enseignement, il importe, en effet, de choisir la division qui facilite le plus l'intelligence des choses, en aidant la mémoire du lecteur. Quant à la chimie animale, on peut la diviser d'une façon analogue; mais il s'en faut que les matières animales soient aussi variées que les produits du règne végétal, et il est plus commode d'en traiter à l'histoire des organes communs à tous les animaux, ou à l'occasion des espèces particulières auxquelles elles sont propres.

CHIMIE VÉGÉTALE.

SUR QUELQUES PROCÉDÉS CHIMIQUES DE LA VIE VÉGÉTALE.

Dans l'étude chimique des végétaux, on est parvenu à saisir quelques-uns de ces phénomènes qui pourront nous donner une idée, bien qu'incomplète, de la végétation. Nous en sommes redevables à *Ingenhouss*, *Sennebier*, *Duhamel*, *Bonnet*, mais surtout à *Théodore de Saussure*, dont les recherches sur la végétation sont classiques : les conclusions se déduisent naturellement des expériences.

1. *Phénomènes chimiques de la germination des graines.*

Les graines renferment plusieurs substances communes à presque toutes les plantes, tandis que d'autres n'appartiennent qu'à certaines espèces. Les substances communes sont en partie nitrogénées, comme l'albumine et la légumine, en partie exemptes de nitrogène, comme le sucre, l'amidon, la gomme, les huiles grasses, les résines, indépendamment des phosphates terreux, et d'autres principes inorganiques.

Les graines ressemblent aux œufs des oiseaux, en ce qu'elles renferment un petit point (*germe*) à partir duquel commencent tous les phénomènes de la vie, et qui est enveloppé d'une masse végétale plus ou moins volumineuse, qui sert de matière nutritive au point vivant ; en outre, elles sont entourées d'une enveloppe ordinairement triple, destinée à garantir les parties intérieures.

Toute graine porte la marque du point par lequel elle était en contact avec la plante-mère pendant sa croissance. Ce point cor-

respond au nombril des animaux; c'est pourquoi on lui donne le nom d'*ombilic* ou de *hile*. Le point vivant (germe) de la graine se compose de deux parties : l'une destinée à former la racine, et appelée *radicule*; l'autre, connue sous le nom de *plumule*, et destinée à devenir l'axe ascendant. Ces deux parties peuvent être distinguées dans quelques graines volumineuses, telles que les fèves, sur lesquelles on peut mieux que sur toute autre graine étudier la structure de la graine; mais souvent leur séparation ne s'aperçoit bien que quand les graines ont commencé à germer. La matière organique destinée à servir de nourriture à la plante naissante est souvent contenue dans des organes particuliers qui se séparent pendant la germination, et qui reçoivent alors le nom de *cotylédons*. Les graminées, et en général les monocotylédonées, n'ont qu'un seul cotylédon; les autres plantes en ont deux, et quelques-unes, telles que le cresson, en ont jusqu'à six.

Pour que les phénomènes qui constituent la vie commencent, il faut réunir trois conditions : 1° il est nécessaire que la graine soit en contact avec un corps humide, auquel elle puisse enlever une certaine quantité d'eau; 2° elle doit être exposée à une température supérieure à 0°, parce qu'aucun phénomène de vie ne peut se manifester dès que l'eau est à l'état solide; mais la température ne doit pas être au-dessus de + 40°, parce que la vie naissante est anéantie par une plus forte chaleur. D'après les expériences d'*Edwards* et *Colin*, la faculté de germer n'est pas détruite lorsqu'on expose les semences sèches à une température de — 40 degrés ou de + 70 degrés; mais elle l'est à une température de + 75 degrés. Elle ne résiste pas non plus à une température de + 45 degrés dans de la terre humide, bien que plusieurs semences puissent séjourner quelque temps dans de l'eau à + 50 degrés sans perdre la faculté germinative, ce qui arrive toutefois pour quelques-unes. 3° La graine doit être en contact avec l'air. Par l'effet de la germination, la graine se gonfle peu à peu, les cotylédons se séparent, la racine se développe, pénètre dans la terre; la plumule offre les traces des premières feuilles, tend vers la lumière, et entraîne les cotylédons avec elle au-dessus de la terre : ces derniers constituent les *feuilles séminales*, qui se dessèchent et tombent, quand les véritables feuilles se sont formées.

Voici ce que nous savons sur la marche intime de la germi-

nation. La pellicule de la graine a des canaux qui se remplissent d'eau, en vertu d'une force capillaire; cette eau, portée à l'intérieur, fait gonfler la graine. Toutes les graines se gonflent tôt ou tard dans l'eau.

En vieillissant, les enveloppes des graines se durcissent souvent au point qu'elles ne laissent plus passer l'eau. C'est alors qu'en les ramollissant dans de l'eau contenant de petites quantités de chlore, de brôme, d'iode ou d'acide chlorhydrique, on parvient à leur rendre leur faculté d'absorption, sans tuer les graines. On a attribué à tort cette action des corps halogènes à un développement d'oxygène. Cependant il ne faut pas faire germer les graines sous l'eau; autrement celle-ci s'emparerait des principes qui sont nécessaires à la végétation.

Les graines des plantes aquatiques sont les seules qui puissent germer au milieu de l'eau. Les graines des plantes terrestres doivent être entourées d'un corps humide, qui n'empêche pas que l'air soit aussi en contact avec la plante. Ordinairement la graine se trouve enveloppée de terre, dont elle absorbe l'humidité; mais la germination peut avoir lieu sans terre, et les graines germent tout aussi bien dans du papier brouillard humide ou sur une planche humide, etc.; bref, l'enveloppe solide n'influe sur la germination qu'en empêchant ou en favorisant les trois conditions essentielles énoncées plus haut. Toutes les autres causes de la continuation de la germination se trouvent dans la graine elle-même. — L'eau dont s'imprègne la matière organique contenue dans les cotylédons y produit une réaction chimique qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur, et paraît avoir pour but de préparer la nourriture nécessaire à la plante naissante. Les produits de cette réaction varient probablement en raison des matières contenues dans les cotylédons. Ce que nous savons à cet égard se rapporte uniquement à la graine amylacée des graminées.

L'eau qui pénètre dans les graines y dissout les principes solubles, et, par des causes encore inconnues, il se forme, dans cette dissolution, une substance remarquable qui n'existe pas dans les graines non germées, et qu'on appelle *diastase*. Cette substance possède la propriété de changer, à l'aide d'une certaine température, l'amidon de la graine en partie en gomme soluble, et en partie en sucre, qui, étant dissous, servent d'aliment à la plante

naissante; en sorte que la matière contenue dans les cotylédons change chaque jour, tandis que la radicule et la plumule grandissent à leurs dépens. Les huiles grasses ou volatiles des graines disparaissent peu à peu; de sorte qu'il n'en reste plus guère au moment où les feuilles séminales commencent à tomber.

On a remarqué que des graines imbibées d'eau et humectées extérieurement qui germent dans un espace enfermé, par exemple, dans le fond d'un verre à vin, exhalent quelquefois une odeur d'acide acétique, et rougissent d'une manière permanente un papier de tournesol suspendu dans le verre; et *Becquerel* rapporte que, pendant la germination de la semence de raves, il a recueilli une assez grande quantité de cet acide pour pouvoir le combiner avec des bases et en constater les propriétés. Cependant il n'est pas tout à fait certain que cet acide résulte de la germination. Il peut également provenir de ce que le sucre dissous dans l'eau qui pénètre la semence a subi d'abord la fermentation alcoolique et ensuite la fermentation acide. *Edwards* et *Colin* ont trouvé que l'eau à la surface de laquelle on laisse germer des graines ne dissout pas seulement du sucre, mais acquiert encore distinctement l'odeur d'un liquide en fermentation vineuse, et qu'il s'y produit plus tard de l'acide acétique. *Matteucci* indique que si l'eau dont on trempe des graines qui germent contient un peu d'alcali, voire de l'ammoniaque, les graines germent beaucoup plus rapidement, et que ce phénomène tient à la propriété qu'ont les alcalis de fixer les acides; car, selon lui, la présence d'acides libres dans cette eau est très-préjudiciable à la germination, et peut même l'interrompre tout à fait, si on augmente la quantité de l'acide; d'ailleurs l'acide acétique se comporte dans ce phénomène comme les autres acides.

On ignore si l'eau agit encore autrement qu'en transformant les corps solides de la graine en dissolution, et les rendant ainsi actifs; si, par exemple, la plante se combine avec les éléments de l'eau, et les fait passer de la combinaison binaire qui constitue l'eau, à l'état de combinaisons ternaires; mais on verra plus loin que cette dernière supposition n'est pas probable.

Les graines qui germent dans l'air atmosphérique ne changent pas sensiblement le volume de l'air; mais elles en changent la composition de la même manière que la respiration des animaux la change : une partie de l'oxygène se transforme en gaz acide carbo-

nique, sans changer de volume. Par conséquent le carbone contenu dans la graine diminue constamment pendant la germination, tandis que l'oxygène et l'hydrogène qui entrent dans sa composition paraissent passer, sans subir de diminution, dans le germe qui se développe. Cette séparation de carbone, qui ne peut avoir lieu sans la présence de l'oxygène libre dans le milieu ambiant, paraît être une condition essentielle et fondamentale du phénomène de la vie dans toutes les classes des êtres organisés. En la supprimant, on empêche la vie de continuer; si donc on dépouille l'air ambiant d'une certaine quantité de son oxygène, ou qu'on le mêle avec beaucoup de gaz acide carbonique, la germination s'arrête et la graine meurt.

Si, en réunissant toutes les autres circonstances favorables à la germination, on essaye de faire germer la graine dans le vide, dans le gaz hydrogène, le gaz nitrogène, le gaz acide carbonique, etc., elle ne présente aucun phénomène de la vie; mais les graines gonflées commencent à subir d'autres changements, par lesquels leur force vitale est détruite. En revanche, elles germent très-bien dans le gaz oxygène. Il résulte, de cette séparation de carbone, que le premier produit de la germination contient moins de matières solides que la graine. *Th. de Saussure*, ayant séché et pesé des pois, les fit germer dans de l'eau, et au bout de trois jours il sécha les graines germées; il trouva ainsi qu'elles avaient perdu 4 $\frac{2}{3}$ pour cent de leur poids. Le carbone enlevé par l'air entrait dans cette perte pour un peu moins d'un centième. Les autres 3 $\frac{2}{3}$ pour cent, que *Saussure* regarda comme de l'eau formée pendant la germination, étaient probablement la différence entre la quantité d'eau contenue dans les pois secs non germés, qu'on ne pouvait pas dessécher parfaitement sans les faire mourir, et entre la graine détruite par la dessiccation. Du reste, *Th. de Saussure* a fait des expériences très-détaillées pour déterminer l'action que les graines germantes exercent tant sur l'air atmosphérique que sur d'autres gaz. Il trouva qu'il n'y a pas de règles générales pour les changements que l'air subit dans ce phénomène, surtout quant aux proportions relatives du gaz oxygène absorbé et de l'acide carbonique développé. Dans la germination du froment et du seigle, le gaz oxygène paraît être complétement remplacé par du gaz acide carbonique; les petits haricots blancs développent plus de gaz acide carbonique qu'ils n'absorbent de

gaz oxygène; d'autres semences offrent l'effet contraire. Cette différence s'observe quelquefois avec les mêmes graines, suivant que la germination est plus ou moins avancée, par exemple avec les lupins; dans la première époque il se forme plus d'acide carbonique qu'il ne disparaît de gaz oxygène; dans la dernière époque le contraire a lieu. On conçoit donc aisément qu'il doit y avoir une époque intermédiaire où l'absorption de l'un des gaz et le développement de l'autre se balancent, ce qui explique les nombreuses contradictions qu'on remarque dans les premières données sur ce sujet. Au contraire, lorsque la germination se fait dans le gaz oxygène, celui-ci est toujours absorbé en quantité plus grande que celle qui correspond à l'acide carbonique dégagé. Les graines ne germent pas dans le gaz nitrogène; mais lorsqu'on les y introduit à l'état gonflé, elles développent, sans périr, une petite quantité de gaz acide carbonique; phénomène qui toutefois ne manque pas d'arriver, si on les laisse longtemps dans ce gaz. Par conséquent on serait presque tenté de croire que le développement d'acide carbonique appartient à ce procédé vital, de manière qu'il se développerait de l'acide carbonique dans le cas où il y aurait manque de gaz oxygène dans l'air ambiant; mais que le carbone s'oxyderait aux dépens de l'air ambiant, dans le cas contraire. La différence d'action que les graines exercent sur l'air, au commencement et à la fin de la germination, s'explique en admettant qu'aussi longtemps que la graine n'est qu'entr'ouverte, la surface qui se trouve en contact avec l'air est trop petite pour que le carbone puisse s'oxyder par ce moyen; mais que la graine une fois développée présente une surface assez grande pour que cet effet ait lieu. Toute germination dans l'air atmosphérique fait disparaître du gaz nitrogène; mais la quantité de ce gaz qui disparaît est variable. Cette absorption n'est pas un simple effet de la porosité, puisque les graines ont été auparavant en contact assez prolongé avec l'air, et que l'absorption fait des progrès avec la germination. Cependant plus il y a d'oxygène dans l'air, où se fait la germination, plus l'absorption du gaz nitrogène est faible. Des pois qu'on fit germer dans de l'air à moitié composé de gaz oxygène, n'absorbèrent qu'une quantité excessivement petite de gaz nitrogène.

L'action immédiate des rayons solaires est nuisible à la germination. Partout dans la nature nous trouvons que les premiers

phénomènes de vie, parmi les êtres organisés, prennent leur origine dans l'obscurité, et qu'ils n'ont besoin de l'influence de la lumière, et ne cherchent celle-ci, qu'après être arrivés à un certain degré de développement. Cette règle se trouve confirmée par des expériences directes. Quand on expose des graines à l'action immédiate des rayons solaires, elles meurent, quand même elles se trouvent d'ailleurs dans des circonstances favorables à la germination. Exposées à la lumière diffuse, elles germent, mais beaucoup plus lentement que celles qu'on laisse dans l'obscurité, toutes les circonstances étant égales d'ailleurs. *De Saussure* a conclu, de ses expériences, que la cause de ce phénomène tenait à la force calorifique des rayons solaires, parce que quand la lumière du soleil passe par un milieu qui retient une grande partie des rayons calorifiques, son influence nuisible diminue dans la même proportion.

Il est cependant possible que cette influence consiste plutôt dans un affaiblissement des rayons chimiques, qui, pendant la germination, peuvent être plus nuisibles que la chaleur qu'amène sans cesse l'air environnant; car un certain degré de chaleur accélère la germination, comme toutes les opérations de la vie. Les mêmes graines germent bien plus promptement dans un climat chaud ou dans une terre chauffée, que dans un climat froid sans le secours d'une chaleur artificielle.

La matière nutritive, préparée dans les cotylédons, est absorbée par la radicule, de laquelle partent de petits vaisseaux qui se perdent dans les cotylédons. Il n'existe, au contraire, aucune communication directe entre ces derniers et la plumule; celle-ci tire par conséquent sa nourriture de la racine dès la première période de sa vie.

Pendant le développement de la plante, il se présente cette circonstance remarquable, que la racine tend toujours vers le bas, tandis que la plumule prend une direction opposée. Quoique cela dépende, comme tous les autres phénomènes de la vie, des effets particuliers de la force vitale, on a cependant cherché à déterminer quelles étaient les conditions nécessaires à la production de ce phénomène; car s'il ne consistait qu'en ce que la tige et la racine prennent des directions opposées, la cause n'en devrait être cherchée que dans l'organisation même de la plante; mais comme la racine se dirige toujours, en ligne plus ou moins directe, vers

le centre de la terre, et que la tige prend la direction contraire, il n'est pas douteux que des forces plus générales contribuent aussi à produire cet effet. On a vu, par exemple, un arbre croissant à la surface supérieure d'un vieux mur, et n'y trouvant plus assez de matières nutritives, envoyer peu à peu une racine droite de haut en bas. En attendant, l'accroissement de cet arbre s'était arrêté; mais sa racine, devenue plus épaisse et plus longue, finit, au bout de plusieurs années, par atteindre la terre, où elle se ramifia pour faire parvenir à l'arbre la matière nutritive nécessaire à sa croissance. Pour déterminer si la gravitation avait quelque part à ce phénomène, *Knight* essaya de faire germer des fèves, qui étaient attachées à une roue horizontale mise en mouvement par une roue hydraulique. Les fèves étant pourvues d'une quantité d'eau suffisante, germèrent et poussèrent. Dans cet état, la force centrifuge produisit sur elles le même effet que la gravitation sur les graines en repos; la racine suivit la direction de la force centrifuge, et se tourna vers le dehors, tandis que les têtes des plantes se dirigèrent en sens inverse, et finirent par se rencontrer au centre de la roue. Dans une autre expérience, *Knight* fit tourner la roue avec une moindre vitesse; alors l'influence de la gravitation ne fut pas vaincue, et la plante prit une direction intermédiaire entre celle que lui aurait imprimée la gravitation, et celle qu'elle aurait suivie sous l'influence de la seule force centrifuge; en sorte que la racine se dirigea en dehors et vers le bas, et la tige, en dedans et vers le haut.

Duhamel mit des fèves et des marrons germés au milieu de tubes d'un diamètre convenable, les recouvrit de terre, et suspendit les tubes de manière que la jeune plante était renversée, c'est-à-dire la racine en haut et la plumule en bas; alors la plumule, ne trouvant plus d'issue directe pour arriver au jour, se roula, de même que la radicule, en spirale autour de la graine.

Dès que les cotylédons arrivent au jour, ils prennent la forme de feuilles (feuilles séminales); la racine tire alors de la terre les matières nutritives dont elle a besoin, et les feuilles séminales remplissent à l'air les fonctions de véritables feuilles encore imparfaitement développées, jusqu'à ce que ces dernières soient suffisamment formées, époque à laquelle les feuilles séminales se dessèchent et tombent. Mais si on enlève ces feuilles longtemps

avant cette époque, la jeune plante périt ; si on les retranche à une époque plus rapprochée de celle où les feuilles sont développées, la plante conserve la vie, mais son développement se trouve considérablement retardé.

2. *Recherches sur la faculté des plantes d'absorber diverses matières en dissolution dans l'eau.*

Nous venons de voir que des corps dissous peuvent seuls être introduits dans les plantes par le moyen des racines. Mises en contact avec certaines dissolutions, les racines absorbent les corps dissous dans une proportion qui diffère, relativement à l'eau, de la proportion dans laquelle ils se trouvent dans la dissolution ; mais elles ne possèdent pas la faculté de s'emparer, de préférence, des corps favorables à la végétation ; au contraire, il arrive fort souvent que les corps les plus nuisibles sont absorbés en quantité plus grande. Les plantes que l'on arrose avec de l'eau colorée, avec de l'encre ou d'autres liquides semblables, sucent en même temps la couleur et l'eau ; et, en disséquant la plante au bout de quelques jours, on peut suivre la marche ascendante du liquide. Certains corps, dissous dans l'eau dont on se sert pour arroser les plantes, entretiennent très-bien la vie végétale ; d'autres la détruisent. *De Saussure* a fait à cet égard des expériences très-intéressantes. Il fit croître des plantes de *polygonum persicaria* et de *bidens cannabina*, pourvues de leurs racines, dans les dissolutions des corps suivants : chlorure potassique, sel marin, nitrate calcique, sulfate sodique effleuri, sel ammoniac, acétate calcique, sulfate cuivrique, sucre, gomme arabique, extrait de terreau. Chacune de ces substances était dissoute dans 100 fois son poids d'eau, sauf la dernière, dont il entrait 4 parties dans 100 parties de dissolution.

Le polygonum a continué pendant cinq semaines (l'expérience ne fut pas prolongée au delà de ce terme) à croître, à développer ses racines, et à prospérer dans les dissolutions de chlorures potassique et sodique, de sulfate sodique, de nitrate calcique et d'extrait de terreau ; il a vécu dans le sel ammoniac, mais toujours languissant et sans développer ses racines ; il est mort au bout de dix jours dans la dissolution de gomme et dans celle d'acétate

calcique, et, au bout de trois jours, dans l'eau sucrée et dans la dissolution de sulfate cuivrique. Le bidens a offert à peu près les mêmes phénomènes, mais à des périodes plus courtes.

Pour savoir dans quelle proportion ces substances étaient absorbées relativement à l'eau, il plaça plusieurs plantes des mêmes espèces dans les dissolutions des substances citées; et lorsque les plantes avaient pompé à peu près la moitié du liquide, après une végétation de quelques jours, il trouva, en examinant l'état des dissolutions, que les plantes avaient absorbé avec la moitié du liquide, et sur 100 parties de matières dissoutes dans la totalité de l'eau,

	Polygonum.	Bidens.
Chlorure potassique. . . .	14,7	16
Chlorure sodique.	13,0	15
Nitrate calcique.	4,0	8
Sulfate sodique.	14,4	10
Sel ammoniac.	12,0	17
Acétate calcique.	8	8
Sulfate cuivrique.	47	48
Sucré.	29	8
Gomme.	9	32
Extrait de terreau.	5	6

On voit donc que les plantes avaient absorbé des quantités inégales des différents corps, mais que ceux qui produisent l'effet le plus nuisible étaient absorbés en plus grande quantité. Selon *de Saussure*, cet effet dépend de ce que les corps nuisibles détruisent bientôt la faculté que possède la plante d'exclure ces corps, et qu'alors la dissolution se trouve immédiatement absorbée; tandis que, quand le corps dissous est sans action délétère sur la plante, celle-ci continue d'absorber une plus grande proportion d'eau que de sel dissous.

De Saussure essaya aussi de mettre les plantes susmentionnées dans une certaine quantité d'eau contenant en dissolution des quantités égales de plusieurs corps. Chaque dissolution contenait un pour cent de chacun des corps dissous. L'absorption a été :

		Par le polygonum.	Par le bidens.
1	Sulfate sodique anhydre. . .	11,7	7
	Sel marin..	22	20
2	Sulfate sodique anhydre. . .	12	10
	Chlorure potassique.	17	17
3	Acétate calcique.	8	5
	Chlorure potassique.	33	16
4	Nitrate calcique..	4,5	2
	Sel ammoniac..	16,5	15
5	Acétate calcique.	31	35
	Sulfate cuivrique.	34	39
6	Nitrate calcique.	17	
	Sulfate cuivrique.	34	
7	Sulfate sodique.	6	13
	Sel marin.	10	16
	Acétate calcique..	0	0
8	Gomme.	26	21
	Sucre.	34	46

La proportion inégale dans laquelle ces substances sont absorbées prouve que la racine a un pouvoir déterminé d'exclure un excès des corps dissous dans le liquide qu'elle absorbe, pouvoir qui manque à la tige; car en coupant les racines, et plongeant la tige dans un liquide, celui-ci est absorbé dans l'état où il se trouve, et tous les sels sont absorbés dans la même proportion.

Mais les liquides de la terre n'influent pas seuls sur la racine : la partie de l'atmosphère qui y pénètre exerce également une influence prononcée sur la plante. *De Saussure* prit quelques plantes de marronniers pourvus de leurs racines, et les plaça dans une cloche tubulée, de manière que la tige passa à travers la tubulure, et se trouva à l'air libre. Dans la cloche la racine fut entourée d'un gaz, et sa pointe seule plongea dans l'eau. La cloche étant pleine d'air atmosphérique, le marronnier végéta tant que dura l'expérience; mais il mourut au bout de quinze jours dans le gaz hydrogène et dans le gaz nitrogène, et, au bout de huit jours, dans le gaz acide carbonique. Ce fait paraît prouver que l'influence salutaire de la légèreté de la terre repose aussi sur l'accès de l'air,

et non-seulement sur la plus grande facilité avec laquelle la racine s'y étend.

Marcet jeune a fait voir que les matières minérales qui agissent comme poison sur les animaux exercent la même action sur les végétaux. Ainsi l'acide arsénieux, le chlorure mercurique, les sels de plomb et de cuivre, agissent comme poison sur la plante qu'on arrose avec leurs dissolutions. Mais il était moins naturel de penser que les poisons végétaux, qui font périr les animaux, détruiraient aussi les plantes : parmi ces poisons, on peut citer comme exemple les extraits d'opium, de noix vomique, de la coque du Levant, de belladone, de ciguë, de digitale, l'eau de laurier-cerise, l'acide prussique, l'alcool, etc. Très-souvent l'effet du poison devient d'abord visible sur le pétiole de la feuille, qui se courbe dans le milieu; après quoi la feuille se dessèche, et la plante meurt.

3. *Fonctions chimiques des parties vertes des végétaux.*

Les parties vertes des plantes, et les feuilles ou le feuillage en général, constituent un organe très-essentiel à la vie végétale. Si elles sont enlevées, ainsi que cela arrive quelquefois, par des chenilles, il en pousse bientôt de nouvelles; et si celles-ci sont aussi enlevées, la végétation de l'année s'arrête; si on dépouillait un arbre de ses feuilles à chaque printemps, il mourrait en peu d'années. Les fonctions principales des feuilles paraissent être : 1° d'évaporer l'eau superflue qui se trouve dans la séve; 2° d'exposer la masse restante à l'action de l'air. Voyons ce qui nous est connu de ces deux phénomènes :

1° L'*évaporation*, qu'on a comparée avec la transpiration des animaux, et à laquelle on a donné pour cette raison le même nom, consiste, à proprement parler, en ce que le feuillage chargé de séve se dessèche jusqu'à un certain point, attendu que, si l'air est sec, l'humidité passe à travers les pores des feuilles, et se transforme en vapeur d'eau. Les liquides du feuillage se concentrent de cette manière; mais ce dernier ne se dessèche pas, tant que la plante lui envoie de la nouvelle séve. On a essayé de condenser l'eau transpirée dans des vases de verre; mais comme l'air dans l'espace clos ne tarde pas à arriver au maximum d'humidité, l'évaporation s'arrête; car elle repose uniquement sur le point de rosée plus ou moins élevé de l'air qui entoure la plante, et ne se

trouve pas favorisée par une température plus élevée de la surface transpirante, comme cela arrive chez les animaux. *Hales* trouva que le liquide transpiré consiste en eau seulement, mais que cette eau rappelait par son odeur celle de la plante, et prenait une odeur putride quand on la conservait longtemps. *Sennebier* examina de plus grandes quantités de cette eau, et n'y trouva que des résidus très-faibles, qui consistaient en carbonate et en sulfate calciques avec des traces de gomme et de résine, principes qui ne pouvaient être évaporés, mais devaient y être simplement mêlés mécaniquement. Quelquefois il arrive que l'évaporation est accompagnée d'une véritable sécrétion à la surface de la feuille, qui se couvre de matières solides, tandis que l'eau s'évapore; de cette nature sont ce qu'on appelle le miel, espèce de maladie qui se manifeste quelquefois à la surface de certaines feuilles, et les enduits de carbonate calcique qui se forment parfois sur les feuilles. *Becquerel* croit avoir trouvé que l'épanouissement des bourgeons à feuilles est accompagné d'un dégagement d'acide acétique capable de rougir faiblement, il est vrai, mais d'une manière distincte, un papier de tournesol suspendu à une petite distance au-dessus des bourgeons. *Guettard*, *Duhamel* et *Bonnet* ont fait voir que le côté supérieur des feuilles abandonne plus facilement l'eau qui s'évapore que le côté inférieur, et qu'en couvrant d'un vernis le côté supérieur des feuilles, ils interrompaient en grande partie cette évaporation.

Vers l'automne l'évaporation diminue insensiblement; les feuilles acquièrent plus de solidité, leur tissu devient plus dur et plus sec, et elles entrent, avant de tomber, dans un état qui n'est pas sans ressemblance avec la vieillesse des animaux.

2° Les feuilles vivantes exercent sur l'air ambiant une action très-remarquable; pendant le jour, c'est-à-dire, pendant qu'elles sont frappées par la lumière, elles décomposent l'acide carbonique de l'air : le carbone de l'acide et une certaine quantité de son oxygène se combinent avec la plante, et la majeure partie de l'oxygène reste à l'état gazeux dans l'air; pendant la nuit, au contraire, ou dans l'obscurité, elles transforment en acide carbonique une partie de l'oxygène de l'air, mais en proportion inférieure à celle qui correspond au carbone qu'elles ont absorbé pendant le jour; en même temps elles absorbent une certaine quantité d'oxygène qu'elles abandonnent le lendemain, dès qu'elles sont frappées par la lumière du soleil. Les plantes

absorbent d'autant plus de carbone qu'elles restent plus longtemps exposées à la lumière ; et plus la nuit est courte, moins elles abandonnent de carbone pendant l'obscurité, et plus aussi la végétation est active. C'est pour cette raison que, dans le Nord, toutes les opérations qui constituent la vie végétale s'accomplissent avec une promptitude inconnue dans les pays chauds, où la longueur du jour excède peu celle de la nuit. Sous l'influence du soleil du Nord, la vie des plantes parcourt en six semaines les mêmes périodes qu'en quatre ou cinq mois dans la belle Italie.

Priestley est le premier qui ait observé (en 1771) que les plantes possèdent la propriété d'améliorer l'air corrompu. Il fit brûler une bougie dans un espace clos, jusqu'à ce que la lumière fût éteinte, puis il introduisit dans cet air une tige de menthe, et il l'y fit végéter pendant dix jours ; après ce laps de temps, la lumière brûla très-bien dans cet air. Mais alors l'oxygène n'était pas encore découvert, et on ne comprit pas de suite ce que signifiait cette expérience.

Bonnet trouva que des feuilles, placées sous l'eau, se couvraient de bulles gazeuses que *Priestley* découvrit plus tard être de l'oxygène. *Ingenhouss* observa que cet effet se produisait par l'influence des rayons solaires. Il disposa des plantes dans des vases de verre remplis d'eau, et il trouva qu'exposées aux rayons du soleil, elles dégageaient du gaz oxygène. Dans cette expérience, le résultat variait en raison de la nature de l'eau employée. Dans l'eau bouillie, les plantes ne dégageaient point d'oxygène ; dans l'eau de rivière, elles en dégageaient peu ; elles en donnaient le plus dans l'eau de fontaine. *Percival* montra qu'il devait y avoir du gaz acide carbonique, ce qui fut confirmé par les expériences de *Sennebier*. Ayant imprégné de gaz acide carbonique l'eau dans laquelle les plantes ne dégageaient pas la plus petite quantité d'oxygène, le dégagement d'oxygène devint abondant. Lorsqu'il ne s'en dégagea plus, l'eau se trouva dépouillée d'acide carbonique; et en y faisant dissoudre une nouvelle quantité de cet acide, le dégagement recommença. La justesse de cette observation a été mise hors de doute par *Th. de Saussure*. Je vais rapporter en propres termes les faits les plus décisifs publiés par ce savant :

« J'ai composé, dit-il, une atmosphère artificielle qui occupait 290 pouces cubes (5749 centimètres cubes), avec du gaz acide

carbonique et de l'air commun, où l'eudiomètre à phosphore indiquait 21 pour cent de gaz oxygène; l'eau de chaux y dénonçait 7 ½ pour cent de gaz acide carbonique. Le mélange aériforme était renfermé dans un récipient fermé par du mercure humecté, ou recouvert d'une très-mince couche d'eau, pour empêcher le contact de ce métal avec l'air qui environnait les plantes; car j'ai bien constaté que ce contact, ainsi que l'ont annoncé les chimistes hollandais, est nuisible à la végétation dans des expériences prolongées.

« J'ai introduit sous ce récipient sept plantes de pervenche (*vinca pervinca*), chacune haute de 2 décimètres : elles déplaçaient en tout 10 centimètres cubes; leurs racines plongeaient dans un vase séparé, qui contenait 15 centimètres cubes d'eau; la quantité de ce liquide, sous le récipient, était insuffisante pour absorber une quantité sensible de gaz acide, surtout à la température du lieu, qui n'était jamais moindre que 17° Réaumur.

« Cet appareil a été exposé pendant six jours de suite, depuis cinq heures du matin jusqu'à onze heures, aux rayons directs du soleil, affaiblis toutefois lorsqu'ils avaient trop d'intensité. Le septième jour, j'ai retiré les plantes, qui n'avaient pas subi la moindre altération. Leur atmosphère, toute correction faite, n'avait point changé de volume, du moins autant qu'on peut en juger dans un récipient de 0,13 mètre de diamètre, où une différence de 20 centimètres cubes est presque inappréciable; mais l'erreur ne peut aller au delà.

« L'eau de chaux n'y a plus démontré de gaz acide carbonique; l'eudiomètre y a indiqué 24 ½ pour cent de gaz oxygène. J'ai établi un appareil semblable avec de l'air atmosphérique pur, et le même nombre de plantes à la même exposition : celui-ci n'a changé ni en pureté, ni en volume.

« Il résulte, des observations eudiométriques énoncées ci-dessus, que le mélange d'air commun et de gaz acide contenait, avant l'expérience :

4199	centimètres cubes	de gaz azote (nitrogène);	
1116	—	—	de gaz oxygène;
431	—	—	de gaz acide carbonique.
5746			

« Le même air contenait, après l'expérience,

4338	centimètres	cubes	de gaz azote ;
1408	—	—	de gaz oxygène ;
0	—	—	de gaz acide carbonique.
5746			

« Les pervenches ont donc élaboré ou fait disparaître 431 centimètres cubes de gaz acide carbonique ; si elles en eussent éliminé tout le gaz oxygène, elles en auraient produit un volume égal à celui du gaz acide qui a disparu : mais elles n'ont dégagé que 292 centimètres cubes de gaz oxygène ; elles se sont donc assimilé 139 centimètres cubes de gaz oxygène dans la décomposition du gaz acide, et elles ont produit 139 centimètres cubes de gaz azote.

« Une expérience comparative m'a prouvé que les sept plantes de pervenche que j'avais employées pesaient, sèches, avant la décomposition du gaz acide, 2,707 grammes, et qu'elles fournissaient, par la carbonisation au feu, en vase clos, 528 milligrammes de charbon. Les plantes qui avaient décomposé le gaz acide ont été séchées et carbonisées par le même procédé, et elles ont fourni 649 milligrammes de charbon. La décomposition du gaz acide a donc fait obtenir 120 milligrammes de charbon.

« J'ai fait également carboniser les pervenches qui avaient végété dans l'air atmosphérique dépouillé de gaz acide, et j'ai trouvé que la proportion de leur carbone avait plutôt diminué qu'augmenté pendant leur séjour sous le récipient. »

En outre, il résulte des expériences de *Saussure* que les plantes ne prospèrent pas dans une atmosphère exempte de gaz acide carbonique, si elles sont frappées par la lumière solaire. Pendant la nuit elles dégagent de l'acide carbonique, qu'elles décomposent durant le jour, et de cette manière elles continuent à vivre pendant quelque temps ; mais si l'on introduit dans le récipient un peu de chaux vive qui absorbe l'acide carbonique, les plantes meurent après quelques jours, et leurs feuilles se flétrissent. Les choses se passent tout autrement quand les plantes sont à l'abri de la lumière : non-seulement elles continuent à vivre dans un air privé d'acide carbonique à l'aide de la chaux, mais elles conservent beaucoup plus de fraîcheur que quand on n'a pas absorbé l'acide

carbonique. *Saussure* a également trouvé que l'acide carbonique, quoiqu'il exerce sous l'influence de la lumière une action salutaire sur les plantes, quand il se trouve en petite quantité mêlé avec l'air, devient nuisible, si l'air en contient beaucoup. De jeunes plants de pois ordinaires (*pisum sativum*) se sont flétris à l'instant, non-seulement dans de l'acide carbonique pur, mais encore dans un mélange de deux parties d'acide et d'une partie d'air; ils se sont flétris au bout de sept jours dans parties égales d'air et d'acide; leur accroissement a été presque le même que dans l'air lorsque le mélange ne contenait qu'un huitième d'acide, et il a été plus rapide que dans l'air dans le rapport de 11 : 8, lorsqu'il entrait un douzième d'acide dans le mélange.

Ces expériences furent plus tard répétées et confirmées par beaucoup de chimistes. *Pepys*, en 1843, tira de ses recherches les conclusions suivantes :

1° Toute plante, à feuilles saines, change le gaz acide carbonique de l'air en gaz oxygène; ce changement est le plus rapide à la lumière directe du soleil; il est moins rapide à la lumière diffuse, et ne cesse pas entièrement pendant la nuit.

2° Tant que la plante est saine, elle ne développe pas de gaz acide carbonique, et l'eau qui s'évapore des feuilles est exempte d'acide carbonique.

3° En emprisonnant une plante sous une cloche remplie d'air, et en y introduisant du gaz acide carbonique, on observe que la partie qui y arrive la première se transforme très-vite en gaz oxygène; puis il s'établit un temps d'arrêt qui ressemble à une saturation, car la partie qu'on ajoute ensuite se décompose plus lentement.

Nous avons déjà dit que le gaz acide carbonique, même dissous dans l'eau, est changé, par les feuilles vertes saines, en gaz oxygène qui s'élève sous forme de petites bulles. C'est à ce phénomène que se rattache intimement la végétation au fond des eaux salées ou douces. Les animaux aquatiques, ainsi que les débris organiques, s'approprient dans l'eau l'oxygène de l'air qui s'y trouve dissous, et le changent en acide carbonique; et celui-ci est, à son tour, changé en gaz oxygène par les végétaux de l'eau. *Aimé* a observé ce phénomène de végétation dans l'eau de la mer Méditerranée; il a constaté que les bulles de gaz qui, avant le lever du soleil, garnissent les algues marines, sont constituées par de l'air atmos-

phérique, composé d'oxygène et de nitrogène dans les proportions où il existe dans l'eau. Mais, après le lever du soleil, ces bulles augmentent de plus en plus, à mesure que le soleil s'élève. L'air dont elles étaient formées contenait 55 pour cent de gaz oxygène.

Morren aîné a fait un travail très-étendu et important sur l'action que les algues exercent sur l'air contenu dans l'eau de mer. Nous en communiquerons ici les résultats suivants :

1° L'eau de mer renferme moins d'air que l'eau douce. Dans l'eau douce, la quantité d'air varie de $\frac{1}{25}$ à $\frac{1}{35}$, ou même jusqu'à $\frac{1}{20}$ de son volume d'eau. L'eau douce perd son air plus facilement que l'eau de mer.

2° Dans les circonstances ordinaires, par un temps couvert, l'eau douce (soit distillée ou de rivière) contient un air qui se compose de 32 pour cent de gaz oxygène, et 2 à 4 pour cent de gaz acide carbonique. Dans les mêmes circonstances, l'air de l'eau de mer renferme 33 centièmes d'oxygène et 9 à 10 centièmes d'acide carbonique.

3° Par un ciel clair, les proportions d'oxygène, de nitrogène et d'acide carbonique varient beaucoup dans l'eau de mer ; elles varient plus par un temps calme que par un temps orageux.

4° Après plusieurs jours d'un ciel clair, la proportion d'oxygène augmente, et atteint son maximum quand l'atmosphère est parfaitement pure.

5° Plus l'oxygène augmente, plus l'acide carbonique varie, par suite de la décomposition de celui-ci par l'action des plantes et des infusoires, aidée de l'influence de la lumière solaire; mais il n'y a pas de rapport constant.

6° Les proportions d'oxygène fournies par un temps très-couvert et par un temps très-clair, varient de 31 et 39 pour cent ; ce sont les limites extrêmes où ce gaz se trouve dans l'air qu'on retire alors de l'eau. Mais comme l'eau de mer est plus aérée par un beau temps, on peut dire avec certitude que la proportion d'oxygène, depuis le temps le plus couvert jusqu'au temps le plus clair, varie de 29,7 à 53,6 centimètres cubes pour $5\frac{1}{2}$ litres d'eau de mer; ces limites sont donc plus étendues qu'en tenant compte seulement du volume de l'air.

7° Dans les endroits où l'eau de mer est plus resserrée et offre

une riche végétation, l'oxygène peut varier de 20, 78 à 76 centimètres cubes pour 5 $\frac{1}{2}$ litres d'eau de mer.

8° Lorsque l'oxygène de l'eau de mer se développe en plus forte proportion, il se passe de l'eau à l'air.

9° Cet effet se présente surtout dans les flaques d'eau marine riches en végétaux : en recueillant l'air immédiatement au-dessus de la surface de cette eau, on trouve qu'il renferme 23 à 24 centièmes de gaz oxygène.

Draper trouva que des feuilles vertes (de graminées) placées dans une dissolution faible de carbonate sodique, et exposées à la lumière du soleil, développent du gaz oxygène ; elles décomposent l'acide carbonique, non-seulement du bicarbonate, mais encore du carbonate neutre. Les expériences furent ensuite reprises par *Grischow ;* mais il n'obtint aucun développement de gaz oxygène, pas même avec le bicarbonate, bien que les expériences eussent été faites avec les parties vertes de plusieurs plantes et avec des quantités différentes de carbonate sodique (de $\frac{1}{2}$ jusqu'à 10 millièmes du poids de l'eau).

Draper assure qu'il se développe en même temps du *nitrogène*, comme l'avait déjà observé *de Saussure;* il trouva jusqu'à 12 centimètres de nitrogène dans le gaz oxygène. Mais ces expériences de *Draper* méritent confirmation.

Schultz essaya, en 1844, de démontrer que les végétaux développent de l'oxygène, lors même qu'ils se trouveraient plongés dans des dissolutions faibles, exemptes d'acide carbonique. Il avança que l'eau, tenant en dissolution deux millièmes de son poids d'acide sulfurique, d'acide nitrique, d'acide phosphorique, d'acide citrique, d'acide tartrique, d'acide lactique, ainsi que les sels de ces acides, du sucre de canne, du sucre de lait, du sucre de raisin, etc., et où il avait plongé 30 grammes de feuilles fraîches, avait donné, dans l'espace de dix à douze heures, à la lumière du soleil, plusieurs pouces cubes de gaz oxygène. Ces expériences furent plus tard répétées par *Boussingault*, *Barreswil*, *Griesebach* et *Grischow*, mais aucun n'obtint les résultats de Schultz.

Nous avons vu, par les essais de *Saussure*, que les plantes absorbent de l'oxygène avec le carbone de l'acide carbonique ; elles absorbent aussi le premier de ces gaz quand l'atmosphère dans laquelle elles végètent est exempte d'acide carbonique. C'est ce qui arrive surtout dans l'obscurité. Si l'on introduit des feuilles

fraîches, récemment cueillies, dans une cloche pleine de gaz oxygène, et qu'on les y laisse pendant une nuit, on trouve qu'elles absorbent une certaine quantité de gaz oxygène, et qu'elles en transforment une autre en gaz acide carbonique. Exposées ensuite pendant quelques heures à la lumière solaire, elles reprennent leur carbone, et tout l'oxygène absorbé reparaît, en sorte que l'air finit par avoir la même composition qu'avant l'expérience. Si l'on prend, pour faire cette expérience, des feuilles de plantes très-aqueuses et vivaces, telles que le *cactus opuntia*, on observe que ces feuilles ne donnent point d'acide carbonique (1); elles absorbent simplement de l'oxygène et le dégagent ensuite, expérience qui peut être répétée plusieurs fois avec la même feuille. *Saussure* donne à ces phénomènes le nom d'*inspiration* et d'*expiration*. Il laissa les feuilles de cactus placées dans la cloche pendant trente à quarante heures à l'obscurité, afin de porter l'inspiration au plus haut degré possible; le maximum de l'effet fut d'une fois et un quart le volume des feuilles de gaz oxygène. (En les laissant plus longtemps dans l'obscurité, elles finissaient par mourir, par suite d'une autre réaction qui consistait en ce qu'elles transformaient en acide carbonique le restant du gaz oxygène de l'air). Le gaz oxygène inspiré n'a pu être extrait ni par l'action du vide, ni par celle de la chaleur; la lumière solaire peut seule le mettre en liberté.

La propriété que possèdent les feuilles de décomposer le gaz acide carbonique et d'améliorer l'air, tout en absorbant de l'oxygène, a été mal comprise lorsqu'on a placé des plantes dans une atmosphère exempte de gaz acide carbonique; dans un semblable air il ne se dégage point d'oxygène, et, ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'oxygène absorbé durant la nuit est rendu à l'air pendant le jour. Plusieurs chimistes, parvenus à ce résultat, ont nié que les plantes jouissaient de la propriété de dégager et d'absorber de l'oxygène. Mais ces phénomènes ne se produisent qu'aux dépens de l'acide carbonique, et on a lieu de présumer que le carbone n'est pas seul absorbé par la plante, mais que celle-ci s'empare d'une combinaison de carbone et d'oxygène, dans laquelle ce dernier se trouve en proportion beaucoup moindre que dans le gaz acide carbonique. Si les résultats des expériences

(1) Ce qu'on appelle ici vulgairement des feuilles ne sont que des expansions foliacées de la tige; les véritables feuilles sont, dans les *cactus*, représentées par des épines. (*Note du traducteur.*)

que *Saussure* a faites avec le *vinca pervinca* ont quelque exactitude relativement aux proportions : le carbone absorbé par cette plante était combiné à $\frac{1}{3}$ de la quantité d'oxygène qui entre dans l'acide carbonique.

Du reste, ces proportions varient fortement, en raison des plantes, de la saison, de l'heure de la journée, et de l'état de santé des individus de la même espèce. Les plantes très-aqueuses, et qui se plaisent dans une terre humide, absorbent dans l'obscurité moins d'oxygène que d'autres; les arbres qui conservent toujours des parties vertes en absorbent moins que ceux dont les feuilles tombent annuellement. En général, la quantité d'oxygène absorbé est plus grande au printemps qu'à l'automne. *De Saussure* a fait à ce sujet un grand nombre d'expériences, dont les résultats particuliers appartiennent plutôt à l'histoire spéciale de chaque plante qu'à l'exposition générale de la doctrine.

L'absorption du gaz oxygène dans l'obscurité, et la décomposition de l'acide carbonique à la lumière du jour, sont produites par une partie de la feuille douée d'une organisation particulière, et qui ne constitue pas l'enveloppe extérieure de la feuille, mais se trouve immédiatement au-dessous. Tant qu'une feuille est entière, ou même quand une feuille fraîche est coupée en plusieurs morceaux, cet effet se produit; mais si l'on écrase la feuille de manière à détruire son organisation, il n'y a plus d'absorption d'oxygène pendant la nuit; l'acide carbonique cesse d'être décomposé pendant le jour, et la masse végétale, de même que toutes les matières organiques mortes, ne fait que changer en acide carbonique une petite quantité de l'oxygène de l'air. On a trouvé que les parties vertes des plantes ont seules cette propriété, tandis que les racines, le ligneux, l'aubier et les pétales, en sont dépourvus.

Il est évident que ce sont les parties vertes ou chlorophylle qui produisent ces effets; mais ce ne sont pas seulement les propriétés chimiques de la chlorophylle qui y concourent, car autrement l'action de ce corps ne serait pas détruite par le broiement mécanique des feuilles. Il y a ici une influence vitale manifeste, et peut-être une action catalytique de la part des matières qui entourent immédiatement la chlorophylle.

Le produit de ce phénomène chimique est encore inconnu. C'est très-probablement l'une des substances les plus répandues dans les végétaux, telles que l'amidon, la gomme, le mucus, etc.

Des recherches ultérieures décideront peut-être cette question.

Quand les parties vertes des plantes commencent à se développer, elles ont une couleur pâle, qui devient plus verte à mesure que la feuille est exposée à la lumière du soleil. Des plantes élevées dans l'obscurité restent blanches et aqueuses, et ne possèdent pas la solidité et la consistance de celles qui se sont développées à la lumière. On a tiré parti de cette propriété (étiolement) pour rendre mangeables certaines plantes; et, à cet effet, on couvre de terre leurs jeunes pousses, ou on renverse dessus des vases opaques. Quand des plantes croissent sous des pierres, on trouve toujours que la partie couverte de la pierre est incolore, et la couleur verte n'apparaît qu'à celles qui arrivent à la lumière du jour. Ainsi, le changement par lequel la plante devient verte ne s'opère que sous l'influence de la lumière; mais, d'après les expériences de *Sennebier*, il ne peut avoir lieu sans absorption d'acide carbonique. Néanmoins, les plantes deviennent également vertes quand on les expose à la lumière, sous l'eau contenant de l'air atmosphérique; et *Gough* a essayé de prouver que la couleur verte ne saurait paraître sans le concours de l'oxygène. On a remarqué que le développement de la couleur verte se trouve accéléré quand l'air contient un mélange de gaz hydrogène. *Ingenhouss* a trouvé que le vert devient beaucoup plus foncé dans un air mêlé d'hydrogène; et *Sennebier* a fait voir que, sous l'influence d'un pareil mélange, les plantes prennent, même dans l'obscurité, une teinte verdâtre. *De Humboldt* a trouvé que, dans un air contenant de l'hydrogène, plusieurs espèces tirées des genres *poa* et *plantago*, le *trifolium arvense*, le *cheiranthus cheiri*, etc., prennent une couleur verte dans l'obscurité permanente des mines. Quant à la nature chimique de la matière colorante verte, j'en parlerai plus tard.

Le gaz oxygène seul a une influence moins salutaire sur les plantes dans l'ombre ou dans l'obscurité. A la lumière artificielle, elles se développent à peu près comme dans l'air atmosphérique. Le gaz nitrogène n'est pas absorbé par les plantes; il ne paraît exercer aucune action sur elles; et si elles meurent peu à peu dans une atmosphère de gaz nitrogène, c'est au manque d'oxygène et d'acide carbonique qu'il faut l'attribuer. L'hydrogène et l'oxyde carbonique se comportent comme le nitrogène.

Plusieurs espèces de plantes ont des interstices remplis d'air,

par exemple, des tiges creuses, des gousses, cavités carpellaires, etc. L'air qui s'y trouve est généralement de l'air commun, contenant la plupart du temps des quantités plus ou moins considérables de gaz acide carbonique. *Aimé* constata que les bulles du *fucus vesiculosus* au fond de la mer étaient peu gonflées pendant la nuit, et ne contenaient que 17 pour cent de gaz oxygène, mais qu'elles se distendaient pendant le jour sous l'influence des rayons du soleil, et qu'alors elles contenaient 30 pour cent de gaz oxygène. *Calvert* et *Ferrand* trouvèrent que l'air des gousses du baguenaudier (*colutea arborescens*) renfermait de 1 $\frac{1}{2}$ à 3 centièmes de gaz acide carbonique. Ce maximum a lieu pendant la nuit, où l'air ne contient que 19,3 centièmes de gaz oxygène, tandis que le minimum de gaz acide carbonique a lieu en plein jour, où l'air des gousses contient 21,3 ou $\frac{1}{2}$ centième d'oxygène plus que l'air environnant. Dans les tiges creuses, ils trouvèrent l'air beaucoup plus riche en gaz acide carbonique, savoir, 2,5 à 4,6 centièmes. La lumière du soleil n'y exerce qu'une action très-faible, parce que les parois ne laissent pas la lumière pénétrer dans l'intérieur de la tige. Ils trouvèrent quelquefois des traces d'ammoniaque dans l'air emprisonné dans les tiges.

Les plantes ou tiges dépourvues de chlorophylle, comme les champignons, ne décomposent pas l'acide carbonique pour en dégager l'oxygène.

F. Marcet a fait des recherches pour déterminer l'influence que les champignons exercent sur l'air pendant leur végétation, et il a trouvé que dans ce phénomène l'air éprouve des changements tout à fait différents de ceux qu'opèrent les parties vertes des plantes. La lumière ne produit pas de différence : les mêmes effets s'observent pendant la nuit et pendant le jour. Ils transforment très-rapidement l'oxygène de l'air en gaz acide carbonique, et développent en outre une portion d'acide carbonique, dont ils fournissent eux-mêmes les principes constituants. C'est ainsi qu'après avoir laissé séjourner pendant neuf heures un *lycoperdon bovista* frais, en pleine végétation et pesant 130 grains, dans 111 centimètres cubes d'air, il trouva 113 centimètres cubes d'un gaz dont le contenu en nitrogène fut de 87 pour cent, c'est-à-dire à peu près le même que celui de l'air employé, qui avait été de 87,7 pour cent; il ne resta que 2,3 parties d'oxygène, et les 23,7 autres parties furent du gaz acide carbonique, dont par consé-

quent 2,7 parties s'étaient formées aux dépens du carbone et de l'oxygène du champignon. Les champignons dont la végétation était achevée et qui avaient passé à l'état coriace ne produisirent au contraire point d'altérations dans l'air, ou n'en donnèrent que de très-faibles ; ce qui prouve que les phénomènes que je viens de rapporter doivent être attribués à la végétation. Il obtint des résultats à peu près identiques avec d'autres espèces de champignons. Des champignons qu'il fit végéter dans du gaz oxygène ne produisirent pas seulement une très-grande quantité de gaz acide carbonique, en consommant souvent les $\frac{3}{4}$ du gaz oxygène (dont ils ne rendirent qu'une partie à l'état d'acide carbonique, et dont ils absorbèrent l'autre partie), mais ils dégagèrent en outre du gaz nitrogène en place de l'oxygène absorbé. C'est ainsi que, dans une expérience que l'on fit avec 100 parties de gaz oxygène, on retrouva 29 parties de ce gaz, et l'on obtint en outre 41 parties de gaz acide carbonique et 22 parties de gaz nitrogène. Les champignons contiennent une très-grande quantité de nitrogène, et il paraît que dans ces expériences une partie des principes constituants nitrogénés se transforme en gaz acide carbonique, en eau et en nitrogène, lequel, devenu libre, prend l'état gazeux. Introduits dans du gaz nitrogène, les champignons ne produisirent au contraire qu'une altération très-insignifiante ; on aperçut un faible développement d'acide carbonique, et quelquefois une petite quantité de gaz nitrogène fut absorbée.

Marcet trouva, en outre, que les champignons frais, exposés sous l'eau à l'action directe du soleil, développent du gaz acide carbonique mêlé d'un gaz inflammable, qu'il prit pour de l'hydrogène ; mais *Doepping*, tout en confirmant cette donnée, constata que le gaz inflammable, dépouillé de l'acide carbonique par l'hydrate potassique, et conduit sur de l'oxyde cuivrique incandescent, donnait de l'acide carbonique et de l'eau ; c'était donc un carbure hydrique ou de l'oxyde carbonique.

4. *Phénomènes chimiques produits par les fleurs et par la fructification.*

Les corolles exercent sur l'air ambiant une action tout aussi remarquable que les feuilles. *De Saussure* a trouvé qu'elles absorbent toutes de l'oxygène, et que, laissées dans une portion d'air dont le volume est à peu près 200 fois celui du leur, elles transforment,

dans l'espace de vingt-quatre heures, en gaz acide carbonique, 5 à 10 fois leur volume d'oxygène, et produisent, en général, bien plus d'acide carbonique que n'en dégagent les feuilles vertes, pendant le même temps, dans l'obscurité. L'action est plus ou moins forte, suivant l'espèce. *Lamarck*, *Sennebier* et *Hubert* ont remarqué que la température de plusieurs espèces d'*arum*, dont les organes de fécondation se trouvent à l'état d'activité, est beaucoup plus élevée que celle de l'air ambiant, et que cette différence est si grande, qu'elle devient sensible non-seulement au thermomètre, mais aussi au toucher. *De Saussure* prit une fleur d'arum qui était dans un état d'échauffement, et la plaça sous une cloche de verre contenant un volume d'air 166 fois plus grand que celui de la fleur; peu de moments après que la fleur avait été mise sous la cloche, celle-ci fut couverte intérieurement d'une rosée provenant de l'eau évaporée de la fleur chaude, et après vingt-quatre heures l'air ne contenait plus qu'un centième d'oxygène; tout le reste avait été transformé en acide carbonique. En introduisant ensuite, sous la cloche, des parties de fleurs qui étaient dans cet état, il constata que cette activité chimique appartenait principalement aux parties sexuelles; et il résulte, d'un grand nombre d'expériences qu'il a faites sur d'autres fleurs, que, pendant la période de la fécondation, ces parties se trouvent de 0,5° à 1° plus chaudes que l'air ambiant. Mais ordinairement le dégagement de chaleur est si faible, qu'on ne saurait l'apprécier que par la grande quantité d'acide carbonique qui s'est développé pendant cette période. Parfois ce phénomène est produit plutôt par les fleurs mâles que par les fleurs femelles, et par leurs parties; d'autres fois l'inverse a lieu. Les fleurs composées consument moins d'oxygène et se conservent plus longtemps que les fleurs simples; et probablement la destruction rapide que les fleurs de plusieurs plantes subissent pendant cette réaction est une suite de la grande quantité de carbone qu'elles perdent. Il n'est pas possible de déterminer si le dégagement de chaleur est une suite immédiate de la formation de l'acide carbonique, ou s'il est le résultat d'une opération organique, comme cela arrive chez les animaux. *De Saussure* a reconnu que certaines fleurs se trouvaient à une température plus élevée que d'autres, quoique ces dernières produisissent, dans un temps donné, plus d'acide carbonique que les premières.

5. *Action générale de la lumière sur les plantes vivantes.*

Nous venons de faire connaître l'action que la lumière exerce sur les parties vertes des plantes ; elle produit encore d'autres effets dignes d'être mentionnés.

On sait qu'une plante, élevée dans un appartement, se tourne vers la fenêtre d'où arrive la lumière; quand on tourne à moitié le pot où se trouve la plante, elle se relève d'abord, puis elle s'incline de nouveau vers la fenêtre. On peut conclure de là que la plante vivante éprouve le besoin d'une influence qu'elle recherche. L'influence de la lumière est, en effet, absolument nécessaire à la végétation, qui, sans elle, cesserait d'exister. La graine d'une plante phanérogame qui germe dans un endroit obscur, par exemple, dans une cave fermée ou dans une mine, produit une plante incolore, qui en même temps manque de solidité, s'allonge, et change tellement de forme qu'elle devient méconnaissable. C'est une monstruosité qui, au contact de la lumière, meurt, tandis que sa racine pousse une nouvelle tige qui présente alors les caractères spécifiques de la plante. Le végétal incolore, pourvu qu'il ne soit pas une dégénérescence, se colore en peu de temps par le contact de la lumière.

Comme dans l'action chimique de la lumière sur les matières inorganiques, ce ne sont pas tous les rayons du spectre solaire, mais seulement quelques-uns, qui paraissent agir sur les végétaux. *Payer*, *Draper*, *Garner* et plusieurs autres ont fait à cet égard des expériences dont les résultats s'accordent assez bien entre eux. *Payer* fit voir que le résultat est nul, quand on fait l'expérience derrière un verre coloré ; car celui-ci, tout en laissant passer, en plus grande quantité, les rayons d'une certaine espèce, n'empêche pas qu'une partie des autres, qui passent également, n'exercent leur influence. Les expériences doivent être faites immédiatement dans les rayons colorés du prisme, pour obtenir des résultats constants. La formation de la chlorophylle est la plus marquée au centre du rayon jaune, qui est en même temps le plus éclairant. *Draper* tire de ses expériences les résultats suivants, qui indiquent l'action qu'exercent les différents rayons sur la production de la chlorophylle :

	Expérience I.	Expérience II.
Limite extrême du rouge.....	0,83	0,00
Limite du rouge et du jaune orange.	20,00	24,75
— jaune et vert.....	36,00	43,75
— vert et bleu clair.....	0	0,40
— bleu clair.....	0	0,10
— bleu foncé.....	0	0
— violet.....	0	0

Gardner se servit, dans ses expériences, de jeunes plants de raves (*brassica rapa*), de quelques pouces de haut, élevés dans l'obscurité et placés sur une même rangée, tandis qu'il y faisait agir durant quelques heures le spectre coloré, fixé au moyen d'un héliostat. Il s'assura ainsi des points où la formation de la chlorophylle commence, où elle atteint son maximum, et où elle finit. Les nombres suivants donnent ces rapports :

Rouge.....	0,000
Milieu du jaune orange.	0,777
— jaune.....	1,000
— vert.....	0,583
— bleu.....	0,100
Extrémité du bleu.....	0,000

Il constata en outre, par ses expériences, que ce n'est pas vers la lumière jaune, mais vers la lumière bleue, que toutes les plantes s'inclinent de toutes les directions; quand elles se trouvent dans le rayon bleu, elles s'inclinent vers le prisme. En mettant les plantes dans une caisse opaque où étaient pratiquées deux ouvertures, l'une pour le rayon rouge, l'autre pour le rayon bleu du prisme, il vit qu'au bout de quelque temps toutes les plantes étaient dirigées du côté de la lumière bleue : aucune ne s'était penchée vers la lumière rouge.

En exposant des plantes déjà verdies à la lumière rouge, bleue ou violette, il observa qu'elles blanchissaient, ce qui prouve que la chlorophylle se détruit peu à peu ; et cet effet est le plus rapide dans la lumière rouge et violette. L'action varie donc suivant les différentes parties réfrangibles de la lumière blanche.

PRINCIPES IMMÉDIATS DU RÈGNE VÉGÉTAL.

On appelle *principes immédiats* les composés organiques des végétaux, pour les distinguer des principes élémentaires dans lesquels on peut les décomposer. Ces principes immédiats, ainsi que leurs produits de transformations, peuvent, sous le point de vue chimique, se diviser en *acides*, *bases*, et corps *neutres* ou *indifférents*.

Les *acides* sont caractérisés par les mêmes propriétés électro-négatives que les acides inorganiques à radicaux simples; on les reconnaît à leur saveur, qui, chez les uns, est fortement acide, chez les autres à peine sensible, ainsi qu'à leur réaction plus ou moins marquée sur certaines couleurs végétales, mais surtout à la propriété de s'unir aux bases pour former des sels.

Les *bases* sont de deux sortes : les unes, les plus communes, sont formées d'ammoniaque, copulée soit avec un radical composé, soit avec un oxyde organique, et quelquefois sans nitrogène. Ces bases sont depuis longtemps connues sous le nom d'*alcalis végétaux*, parce que la plupart réagissent, comme les alcalis, sur les couleurs végétales. Les autres, moins nombreuses, sont des oxydes à radicaux organiques, qui forment avec les acides des composés neutres particuliers : les bases puissantes n'en séparent l'acide que par une action prolongée. La base, au lieu de former avec l'eau un hydrate, comme les bases minérales, s'unit aux éléments mêmes de l'eau, pour former l'oxyde organique d'un autre radical qui n'a plus de propriétés basiques, et d'où la base primitive ne peut plus être retirée par les acides. Probablement le nombre de ces bases est plus grand que celui que nous connaissons; car il n'est pas toujours facile de démontrer ou même de soupçonner l'existence d'une combinaison avec une pareille base. Des bases de ce genre sont : l'oxyde lipylique, l'oxyde éthylique, l'oxyde méthylique, l'oxyde amylique, etc.

Les corps organiques *neutres* ou *indifférents* sont ou des combinaisons d'acides avec des bases organiques, comme les huiles grasses, ou des corps doués de propriétés électro-négatives si faibles, que leurs combinaisons avec les oxydes minéraux peuvent être décomposées par l'acide carbonique de l'air. La limite entre

ces corps et les acides organiques faibles est si peu tranchée, qu'on peut les ranger indifféremment dans l'une ou l'autre classe ; c'est ce qui explique leur classification, variable suivant les auteurs. Le poids atomique de ces corps neutres est généralement très-élevé; les atomes d'oxygène sont nombreux : nous avons donc beaucoup de raisons pour croire qu'ils renferment, par copulation, plusieurs oxydes à radicaux composés, mais dont la séparation ne réussit que très-rarement. Les corps indifférents sont la classe la plus nombreuse des composés qui existent dans les végétaux vivants.

I. ACIDES.

Le nombre des acides végétaux connus est très-grand : peut-être en reste-t-il encore un plus grand nombre à découvrir. On les rencontre, dans les plantes, très-rarement à l'état libre ; le plus souvent ils s'y trouvent, à l'état de sels acides ou neutres, en combinaison avec des bases inorganiques ou organiques. Quelques acides que je décrirai ici n'existent point dans la nature vivante ; ils proviennent de la transformation d'autres matières organiques : cependant beaucoup d'acides, obtenus par voie de transformation, se rencontrent aussi dans les plantes vivantes.

Il existe une classe d'acides organiques qui sont formés par des acides minéraux copulés avec un corps d'origine organique. Mais je ne les rangerai point ici parmi les acides végétaux ; je les décrirai à l'histoire de chaque corps qui en forme la copule. C'est ainsi que la description d'un acide végétal comprendra en même temps celle des acides copulés inorganiques auxquels il donne naissance. Sans doute il en résulte l'inconvénient d'éparpiller ces acides copulés dans toutes les divisions de la chimie organique ; mais l'intérêt théorique qui se rattacherait à la réunion de ces corps en une classe particulière est trop minime pour qu'on doive renoncer à la méthode, si avantageuse, qui classe ces corps à côté des composés qui leur donnent naissance.

Il est évident que beaucoup d'acides végétaux, que je vais décrire, sont aussi des combinaisons copulées ; cela résulte du moins de la manière dont ils se comportent avec les corps halogènes. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, il faut laisser ce point de côté, et attendre que l'expérience ait dit à cet égard le dernier mot. On apprendra peut-être alors que bien des acides,

dont on regarde la composition comme déterminée, sont des acides copulés avec d'autres acides déjà connus. Un genre de copule qui paraît être plus fréquent qu'on ne se l'imagine, est l'amide d'un oxyde inférieur de l'acide : j'en ai donné un exemple à l'article Acide oxamique, tome I, p. 605. C'était alors le seul exemple connu. Nous pouvons donner à ces acides le nom générique d'*acides ammiques ;* il faut rejeter le nom d'*acides amidiques*, parce qu'il pourrait faire supposer que l'amide y est le radical de l'acide. Depuis la publication du Ier volume de cet ouvrage, *Fehling* a rapporté une expérience qui semble démontrer que la succinimide $NH + 2\,C^4\,H^4\,O^2$ (tome I, p. 701), traitée à chaud par de l'eau, et par de l'oxyde plombique, prend les éléments de 1 atome d'eau pour se convertir en un acide, qui forme avec l'oxyde plombique un sel soluble dans l'eau. L'acide de ce sel, formé par l'addition d'un équivalent d'hydrogène à l'imide hypothétique, et de 1 atome d'oxygène à l'oxyde succinique, est complétement analogue à l'acide oxamique, et se compose de $NH^2\,C^4\,H^4\,O^2 + C^4\,H^4\,O^3$, c'est-à-dire que c'est de l'acide succinamique. Plus tard, *Laurent* a démontré que les acides végétaux, susceptibles d'être obtenus anhydres, donnent de l'ammate ammonique quand on les traite par du gaz ammoniac sec qu'on fait arriver sur ces acides à l'état de poudre sèche, ou humectés d'alcool anhydre. Deux équivalents d'ammoniaque et 2 atomes d'acide anhydre donnent ainsi naissance à 1 atome d'ammate : 1 équivalent d'ammoniaque perd 1 équivalent d'hydrogène, de même que 1 atome d'acide perd 1 atome d'oxygène ; et l'un et l'autre s'unissent au second équivalent d'ammoniaque pour former de l'oxyde ammonique qui se porte sur l'atome intact de l'acide pour former un sel, dans lequel l'amide produite reste comme copule. Ce qui le prouve, c'est qu'en dissolvant ce sel dans l'eau et traitant la solution par du chlorure platinique, on précipite du chlorure platinique ammoniacal contenant exactement la moitié du nitrogène que l'acide avait pris avec l'ammoniaque, tandis que l'autre moitié reste en dissolution sous forme d'une ammate platinique, d'où l'on peut séparer l'acide ammique. Souvent on obtient aussi ces acides ammiques en dissolvant dans de l'alcool anhydre la combinaison d'un acide végétal avec l'oxyde éthylique ou l'oxyde méthylique, en y faisant arriver du gaz ammoniac sec, fermant bien le flacon et l'abandonnant quelque temps au repos. L'oxyde

éthylique se sépare peu à peu; il se produit une combinaison amidée qui, suivant l'excès d'ammoniaque et la nature de l'acide, peut être tantôt un ammate ammonique, tantôt une amide où tout l'acide est transformé. *Laurent* a fait voir qu'un pareil acide ammique peut être obtenu avec de l'acide tartrique; et plus bas j'en citerai encore d'autres exemples, tels que les acides lactammique, camphorammique, phthalammique. Sans doute, dans peu de temps, on en découvrira beaucoup d'autres. On peut toujours supposer qu'on a affaire à un acide ammique, lorsqu'un acide, à 1 équivalent de nitrogène, renferme un nombre impair d'atomes d'oxygène; car il ne peut provenir que de ce que l'oxyde uni à l'amide contient 1 atome d'oxygène de moins que l'acide intact. Mais cela n'arrive que lorsque le rapport de l'acide ammique anhydre reste complétement masqué par l'addition de 1 atome d'eau à l'acide, comme, par exemple, dans l'acide ammique hydraté, ou par 1 atome d'eau contenu dans un ammate analysé. On ignore encore si d'autres amides que celles formées de la manière indiquée peuvent entrer comme copules dans les acides d'un radical différent. Ceci n'est peut-être pas entièrement dénué de probabilité.

L'ordre dans lequel est exposée l'histoire des acides végétaux dépend, en grande partie, des idées qu'adopte arbitrairement chaque auteur. Sans doute il existe des groupes qui réunissent des caractères communs, et qui pouvaient servir à l'établissement de quelques subdivisions; mais il y en a tant d'autres dont les caractères se confondent tellement entre eux, que leur classification serait tout à fait artificielle, et ne servirait point à aider la mémoire du lecteur, ce qu'on se propose pourtant. Aussi, sans adopter de classification par groupes, je décrirai les acides de manière à placer, autant que possible, l'un à côté de l'autre ceux qui se ressemblent le plus. Les formules empiriques ne sauraient ici servir de guide. Les acides les plus dissemblables ont quelquefois des formules identiques ou presque identiques, tandis que la vraie différence, qui peut être très-grande, se fonde sur la composition rationnelle, encore inconnue. Pour faire juger au lecteur combien les formules empiriques sont loin de pouvoir servir ici de guide, je donnerai à la fin un tableau où les acides se trouvent rangés d'après ces formules.

La division établie ne comprend pas tous les acides. Quelques-

uns, comme les acides gras, trouveront leur place à l'histoire des huiles grasses, dont ils sont un principe essentiel. D'autres, dont l'existence n'est pas encore parfaitement démontrée, ont été placés dans la description des matières végétales dans lesquelles on les a trouvés; d'autres enfin, comme ceux produits par la décomposition naturelle des corps organiques, ont été traités à l'histoire des phénomènes qui leur ont donné naissance.

La description des acides qui existent dans les êtres vivants est suivie de celle d'autres acides obtenus par voie artificielle, tels que ceux qui sont formés par l'acide nitrique, et qui sont communs à plusieurs corps organiques; de plus, ceux que l'on obtient par l'action de l'hydrate potassique à chaud, et par la distillation sèche. La division générale des acides ne comprend que ceux qui peuvent provenir de plusieurs substances organiques, tandis que la description des acides qu'on n'obtient que par la transformation d'un certain corps est renvoyée à l'histoire de ce corps.

Il s'élève ici une question théorique importante, relativement à l'état électro-négatif des acides organiques. Nous voyons en chimie organique, aussi bien qu'en chimie minérale, que quand un même radical peut donner plusieurs degrés d'oxydation, tous acides, les propriétés électro-négatives du composé augmentent en raison de la quantité d'oxygène ajoutée. Dans la chimie minérale, les propriétés électro-négatives générales de l'acide sont en rapport direct avec celles du radical, sauf le carbone dans l'acide carbonique et dans l'acide oxalique. J'en ai déjà dit quelques mots dans le tome I, p. 261 et 598. Il est cependant évident que la cause inconnue qui rend le carbone de l'acide oxalique si fortement électro-négatif, comparativement à celui de l'acide carbonique, agit aussi sur les radicaux composés qui contiennent du carbone; mais, tant que nous ne parviendrons pas à isoler ce carbone avec ses propriétés électro-négatives, nos connaissances à cet égard, comme sous beaucoup d'autres rapports, resteront dans le vague.

ACIDE CITRIQUE (*acidum citricum*) (1).

Cet acide fut découvert par Scheele en 1784. Il existe dans

(1) Sources à consulter, d'après l'ordre chronologique :

Sur la préparation de l'acide citrique, par Scheele. (Journal de Crell, 1784, t. II, p. 1-2.)

Sur l'extraction de l'acide citrique du suc de citron et de groseilles, etc., par Richter. (Journal de Crell, 1796, t. II, p. 380-384.)

Sur la cristallisation et les propriétés de l'acide citrique, par Dizé. (Journal de la Société des pharmaciens de Paris, an v, n° VI, p. 42.)

Recherches sur l'acide citrique et les citrates, par Vauquelin. (Journal de la Société des pharmaciens de Paris; an v, n° X, p. 33.)

Sur la préparation de l'acide citrique, par Proust. (Journal de chimie de Scherer, t. VIII, p. 613-630, en 1802.)

Expériences sur la coloration du papier par le suc de citron à chaud, par Carradore. (Journal de Scherer, t. X, p. 63-71; 1803.)

Note sur l'extraction de l'acide citrique contenu dans les fruits du groseillier à grappes, par A. Chevallier. (Journal de chimie médicale, p. 265-269; 1827.)

Sur l'extraction de l'acide citrique des groseilles mûres, par Tilloy. (Journal de pharmacie, Paris, 1827, p. 305.)

Préparation du citrate de quinine, par Galvani père. (Journal de chimie médicale, t. VIII, p. 687-88; 1832.)

Recherches sur la composition de l'acide citrique, par J. J. Berzelius. (Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, 1832; Journal de Poggendorff, t. XXVII, p. 281-304.)

Lettre de Berzelius à Liebig, sur la composition de l'acide citrique et de quelques citrates. (Annales de Liebig et Woehler, t. V, p. 129-134.)

Lettre de Liebig à Berzelius, sur quelques combinaisons de l'acide citrique. (Annales de Liebig et Woehler, t. V, p. 134-137.)

Sur l'eau de l'acide citrique cristallisé, par H. Wackenroder. (Archives de pharmacie, t. XXIII, p. 266-279; 1840.)

Notice sur les acides citrique et gallique, par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. XXV, p. 77-86.)

Sur le poids atomique de l'acide citrique, par Thaulow. (Annales de Liebig, t. XXVIII, p. 334-337.)

Réplique aux observations de Berzelius sur l'acide citrique, etc., par Dumas, Péligot et Payen. (Comptes rendus, 1839, n° 14, p. 528 et suiv.)

Sur la composition de l'acide citrique cristallisé, par F. Marchand. (Journal de chimie pratique, t. XXIII, p. 60.)

Sur la constitution des citrates, par Heldt. (Annales de Liebig, t. XLVII, p. 157-198.)

Recherches relatives à l'action du brôme sur les citrates alcalins, etc., par Cahours. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XXI, p. 812.)

Recherches sur les acides organiques contenus dans les fruits verts du prunier et du groseillier à maquereau, par Chodnew. (Annales de Liebig, t. LIII, p. 283.)

Métamorphoses de l'acide citrique par les corps halogènes, par Plantamour. (Rapport annuel sur les progrès de la chimie, 7e année, p. 243.)

Sur les citrates de fer, par Wittstein. (Répertoire de Buchner, t. XLII, p. 289.)

(*Note du traducteur.*)

beaucoup de fruits acides ou aigrelets, tels que les citrons, les tamarins, les baies vertes du groseillier à maquereau (*ribes grossularia*), les baies rouges du groseillier commun (*ribes rubrum*), les baies de plusieurs espèces de *vaccinium*, par exemple, des *vaccinium myrtillus*, V. *vitis idæa*, V. *oxycoccos*, les fraises (*fragaria vesca*), etc. Il se rencontre aussi dans les parties souterraines de quelques plantes, par exemple, dans les oignons et les pommes de terre. Le plus souvent il s'y trouve à l'état libre ou sous forme de citrates acides; rarement il y est engagé dans des combinaisons neutres.

On retire l'acide citrique, avec le moins de frais, du suc de citron. A cet effet, on clarifie d'abord le suc dans un vase de verre, de porcelaine ou de plomb, en le faisant bouillir avec un peu de blanc d'œuf; puis on le filtre, et, à une température voisine du point d'ébullition, on le traite par de la craie bien délayée, qu'on ajoute par petites proportions jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'effervescence. Dans les circonstances ordinaires, on emploie une partie de craie pour 16 parties de jus de citron. L'effervescence cesse déjà avant que tout l'acide soit précipité : il reste un sursel en dissolution qu'on précipite par de petites quantités d'hydrate calcique, jusqu'à ce que la liqueur ne rougisse plus la teinture de tournesol. La saturation de l'acide citrique par la chaux donne naissance à un sel (citrate calcique) presque insoluble dans l'eau, et qui se dépose. Après le refroidissement du liquide, on le jette sur une toile à filtre, et on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne soit presque plus colorée. On décompose ensuite le citrate calcique par l'acide sulfurique, en observant les précautions prescrites pour la préparation du tartrate calcique (tome I, p. 684). On a trouvé, par le calcul, que deux litres environ de bon jus de citron donnent 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé. L'acide se colore facilement pendant la concentration ; il faut donc le soumettre à des cristallisations répétées, jusqu'à ce qu'il soit décoloré. Si l'opération se fait en petit, il sera avantageux d'ajouter un peu d'alcool à la liqueur concentrée, avant de l'abandonner à la cristallisation : l'alcool diminue la solubilité de l'acide dans l'eau mère.

En Angleterre, où l'on prépare l'acide citrique en grand pour la teinture du coton, on prend, sur 10 livres de jus de citron saturé de craie, 9 livres d'acide sulfurique de 1,845 poids spécifique,

qu'on étend avec 56 livres d'eau ; on fait digérer le citrate calcique avec l'acide sulfurique, sans le concours de la chaleur extérieure. Lorsqu'on verse l'acide sulfurique étendu, encore chaud, sur le sel calcique, il arrive quelquefois que celui-ci s'agglomère en une masse de gypse qui renferme, dans son intérieur, du citrate calcique. On prévient cet inconvénient par une agitation forte et prolongée ; lorsque la masse est déjà formée, on déverse la liqueur acide, et on broie la masse qui reste, afin de ne pas perdre l'acide citrique qui s'y trouve : après quoi on filtre la liqueur acide, et on lave le gypse à l'eau froide. On concentre le liquide acide filtré en le faisant bouillir, au feu libre, dans une chaudière de plomb, jusqu'à la réduction de 1,13 densité ; puis on le verse dans une petite chaudière plate, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à la consistance d'un faible sirop. Au moment où la surface commence à se couvrir d'une pellicule saline, il faut avoir soin de retirer la chaudière immédiatement du bain-marie, et de l'abandonner au refroidissement : au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est terminée. Si l'on néglige cette précaution, il arrive souvent que, en moins d'une demi-heure, l'acide se réduit en une masse charbonnée. Les cristaux sont jaunes ; pour les avoir incolores, il faut les faire cristalliser encore quatre à cinq fois. L'eau mère d'où ils se déposent est noire. Pour en retirer l'acide citrique qu'elle contient encore, on l'étend d'eau, et on recommence l'opération comme pour le jus de citron.

Fourcroy proposa de préparer le citrate calcique dans la patrie même des citronniers, et de l'expédier de là dans d'autres pays. Un Anglais essaya de réaliser cette idée en Sicile ; et, en 1809 à 1810, il fabriqua environ 500,000 livres de citrate calcique. Mais les habitants du pays étant impropres à ce genre de travail, l'entrepreneur en recueillit fort peu de bénéfices. La saison avancée rendit, en outre, la dessiccation difficile ; et comme le citrate calcaire n'était pas tout à fait sec, il s'échauffa après son emballage. Enfin, les fabricants, forcés de faire venir de l'Angleterre la craie et les tonneaux qu'on ne pouvait préparer en Sicile, ne tardèrent probablement pas à renoncer à cette entreprise.

On a proposé de saturer le jus de citron par un alcali, et de le précipiter ensuite par du sucre de plomb. Mais le jus de citron renferme, outre l'acide citrique, de l'acide malique, de la gomme et de l'extractif, toutes matières précipitables par le sucre de

plomb. Ce moyen ne donne donc pas de l'acide citrique pur.

Parmi les fruits indigènes, les groseilles à maquereau renferment le plus d'acide citrique; seulement il faut les cueillir avant leur maturité. On en exprime le suc, et on le traite comme le jus de citron. Cependant les baies mûres contiennent aussi une assez grande quantité d'acide citrique intact. *Tilley* exprime le suc des groseilles à maquereau mûres, et le soumet d'abord à la fermentation alcoolique; puis il chasse l'alcool par la distillation, filtre le liquide restant, et le traite par la craie, d'après le procédé décrit. Il assure que 100 parties de groseilles à maquereau donnèrent ainsi 10 parties d'alcool de 0,928, et une partie d'acide citrique cristallisé.

L'acide citrique du commerce est cristallisé en prismes rhomboïdaux, d'ordinaire à sommet dièdre, partant des arêtes aiguës du prisme; rarement le sommet est tétraèdre. Les arêtes obtuses du prisme sont quelquefois remplacées par des faces. Les cristaux sont parfaitement transparents. Leur saveur est fortement mais agréablement acide : c'est par cette saveur plus agréable que l'acide citrique se distingue déjà de l'acide tartrique, qui a un arrière-goût amer, désagréable. Cette différence est encore plus marquée dans les sursels : c'est dans les surtartrates que se fait surtout sentir ce goût amer de l'acide tartrique.

L'acide citrique n'a pu être préparé à l'état anhydre. On l'obtient cristallisé avec deux quantités d'eau différentes, suivant qu'il se dépose par le refroidissement d'une solution saturée à la température de l'ébullition, ou par l'évaporation spontanée de la liqueur à l'air. Dans le premier cas, on obtient des cristaux d'acide citrique hydraté, sans eau de cristallisation; dans le second cas, ils contiennent de l'eau de cristallisation et prennent la forme indiquée. Les cristaux obtenus par le refroidissement d'une solution saturée à la température de l'ébullition sont rarement bien réguliers. Leur forme cristalline appartient au même système, sans être cependant isomorphe avec les cristaux qui renferment plus d'eau de cristallisation.

L'acide citrique est très-soluble dans l'eau : les cristaux hydratés se dissolvent dans $\frac{3}{4}$ de leur poids d'eau froide; il ne faut que la moitié de leur poids pour se dissoudre dans l'eau bouillante. L'acide citrique est aussi très-soluble dans l'alcool; mais il est insoluble dans l'éther.

L'acide citrique se compose de

	atomes.	centièmes.
Carbone.....	4	41,420
Hydrogène.....	4	3,441
Oxygène.....	4	55,139

Poids atomique = 725, 44 . $C^4 H^4 O^4$, formule : = $\overline{Ci}$.

L'acide hydraté, $\dot{H}\overline{Ci}$, obtenu par le refroidissement d'une solution saturée à la température de l'ébullition, contient, en 100 parties, 13,424 d'eau; et son poids atomique est 837,92. Il ne s'altère pas à l'air et ne perd rien à + 100°, d'après les expériences de *Gmelin* et les miennes. Suivant *Marchand*, il perd, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, 2,2 centièmes d'eau, sans que ses cristaux deviennent opaques. Selon *Robiquet*, il fond à + 150°, et se dissout alors dans l'éther anhydre, où, au bout de quelques heures, il se dépose sous forme de petits cristaux qui ne se redissolvent plus dans l'éther, et qui sont de l'acide citrique inaltéré. Si cette observation est exacte, on pourra admettre que la masse fondue renferme les éléments de l'acide dans un autre rapport, et qui, dans la solution éthérée, revient à son état primitif.

L'acide citrique qui se dépose de l'eau-mère, exposée à l'air, contient de l'eau de cristallisation. Il perd sa transparence dans l'air sec et chaud, et tombe en poudre, en perdant 8 $\frac{1}{2}$ pour cent de son poids. Chauffés à + 100°, les cristaux se fondent d'abord, puis ils laissent une masse solide qui indique également une perte de 8 $\frac{1}{2}$ pour cent. L'acide sec ainsi obtenu n'est pas cependant = $\dot{H}\overline{Ci}$, mais il renferme un peu moins d'eau. Cette circonstance mérite une attention particulière, car elle dénote une différence encore inexplicable dans les acides provenant de diverses voies de cristallisation. L'acide cristallisé efflorescent se compose de $4\dot{H} + 3\overline{Ci}$; son poids atomique est 2626,4, et il renferme 17,32 pour cent d'eau. Après l'efflorescence, il se compose de $2\dot{H} + 3\overline{Ci}$; son poids atomique est 2401,28, et il contient 9,368 d'eau. Ces différences sont si marquées, qu'on s'est cru autorisé d'admettre qu'on n'avait point affaire à un seul et même acide. Mais, dans les circonstances convenables, on peut toujours obtenir avec les cris-

taux de l'un ceux de l'autre. Les éléments de l'acide citrique sont d'ailleurs très-mobiles, ainsi que nous le verrons plus loin; et cette mobilité pourrait bien être pour quelque chose dans la différence de cristallisation. Quoi qu'il en soit, l'expérience n'a pas encore prononcé à cet égard.

Citrates. L'acide citrique forme des sels particuliers avec les bases; il y a des citrates acides, neutres et basiques. Les citrates neutres se composent de 1 atome de base et de 1 atome d'acide; mais ils présentent cette singularité, qu'en chauffant un citrate à base forte, à + 190° ou 200°, il se perd un atome d'eau pour 3 atomes de sel; ce dernier ne se colore pas, et en le dissolvant dans l'eau on trouve, après sa séparation, qu'il a repris son atome d'eau, et qu'il ne le perd de nouveau qu'aux environs ou un peu au-dessus de + 190°. Je reconnus ce fait à l'occasion de mes expériences sur la composition et la saturation de l'acide citrique, sans qu'il me fût alors possible d'en saisir immédiatement la cause; et, en publiant ces expériences, je déclarai en même temps que je ne pouvais en donner une explication satisfaisante. S'appuyant sur ces expériences, *Liebig* établit ensuite une nouvelle théorie sur la nature de l'acide citrique. Suivant lui, l'acide citrique se compose de $C^{12} H^{10} O^{11}$, dont 1 atome sature 3 atomes de base. De là l'origine de la théorie des acides pluribasiques. Le sel tribasique possède ainsi la propriété de retenir 1 atome d'eau, de manière à ne l'abandonner que vers + 90°; à cette température le sel ne subit pas d'altération, si ce n'est qu'il devient anhydre. C'est là, sans doute, l'explication d'un fait; mais une théorie qu'on fonde là-dessus devient inexacte, si elle ne s'applique pas à d'autres faits analogues. Cette explication fut défendue avec opiniâtreté par l'école de *Liebig*, qui alla (bien que les combinaisons de l'oxyde éthylique soient toujours neutres) jusqu'à considérer le citrate éthylique comme composé, non pas de 1 atome d'acide et 1 atome d'oxyde éthylique, mais de 1 atome d'acide, c'est-à-dire, de $C^{12} H^{10} O^{11}$, avec 3 atomes d'oxyde éthylique et 1 atome d'eau. On s'est ainsi appuyé d'un fait qui est évidemment contraire à la théorie. *Dumas* expliqua le phénomène d'une autre façon; mais son explication, bien que défendue par son école, est certainement encore moins probable. Selon lui, l'acide citrique se compose de trois acides différents : 1 atome d'acide citrique est formé de 1 atome d'acide oxalique, 1 atome d'acide

acétique et 1 atome d'un acide encore inconnu; il appelle ce dernier acide oxal-acétique, et le rapporte au type de l'acide acétique, où 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes d'oxyde carbonique qui font ensemble $C^{12} H^{10} O^{11}$, et chacun des trois acides sature 1 atome de base (1).

Pendant que ces théories essayaient chacune de se faire valoir, je découvris par hasard que l'acide citrique étant chauffé jusqu'à ce qu'il commence à se décomposer en grande partie, détermine la formation d'un autre acide, savoir, de l'acide aconitique : dans 1 atome d'acide citrique, 1 équivalent d'hydrogène se combine avec 1 atome d'oxygène pour former de l'eau, de manière qu'il reste $C^4 H^2 O^3$. Comme une partie seulement de l'acide citrique se transforme ainsi en acide aconitique, tandis que le reste donne naissance à d'autres produits, j'en conclus que, dans cette métamorphose tant de l'acide citrique que des citrates, il se forme une combinaison de 1 atome d'acide aconitique avec 2 atomes d'acide citrique, et que, pendant que ces 2 atomes d'acide citrique existent, le tout retourne, par la saturation avec une base, à l'état de 3 atomes d'acide citrique; mais que si l'on dépasse la température que l'acide citrique peut supporter, ce dernier se détruit, et il reste de l'acide aconitique dans l'état où l'on peut le séparer des autres produits de décomposition sans régénérer l'acide citrique; et je réussis à retirer ainsi séparément l'acide citrique et l'acide aconitique de la transformation d'un citrate. *Liebig* fit voir que le citrate argentique, chauffé au-dessous de +100°, même dans l'eau, éprouve la même altération que le citrate potassique ou sodique à +190°. Du citrate argentique, bien desséché, fut traité par de l'alcool anhydre; puis on fit arriver du gaz acide chlorhydrique en quantité un peu moindre qu'il n'en faut pour changer tout l'argent en chlorure. On évapora la solution alcoolique, on sâtura l'acide exactement par de la soude, et on obtint des cristaux de citrate sodique dans une eau mère concentrée, d'où l'alcool précipita encore une petite quantité de citrate sodique, tandis qu'il resta en dissolution de l'aconitate sodique qui, par l'évaporation, se déposa sous forme de petits grains. L'acide formé des acides citrique et aconitique, et retiré du citrate argentique à l'aide de l'acide chlorhydrique, ne cristallisait pas; c'était un sirop incolore

(1) M. Dumas a donné à ces acides les noms de *bijugués*, *trijugués*, etc. (*Note du traducteur*).

qui, à la température ordinaire de l'été, se conservait plusieurs mois sans altération.

Ainsi, un citrate, chauffé à + 190°, se change en un sel double formé de 2 atomes de citrate et de 1 atome d'aconitate, et il revient à son état primitif par la dissolution dans l'eau. Ce fait pourrait s'expliquer en admettant que, tant que le sel n'est pas fondu, il présente les interstices ouverts qu'ont laissés l'hydrogène et l'oxygène, et que, par l'addition de l'eau, les éléments de celle-ci rentrent dans leur première combinaison. L'acide tartrique (voir le tome I) nous a déjà offert un cas de ce genre.

L'acide citrique forme des sursels avec plusieurs bases. Dans ces sels, 1 atome d'acide citrique anhydre est uni à 1, 2 et 4 atomes de citrate neutre. Mais aucun de ces sels n'éprouve par la chaleur la même altération que les citrates neutres. Les soussels sont formés de 1 atome de sel neutre, avec un excès de 1, 3 et 5 atomes de base. Dans quelques citrates, plusieurs atomes du sel neutre sont combinés avec 1 atome de base.

Les citrates ne supportent pas la température de + 230°, ou au-dessus, sans se colorer, en donnant naissance à des produits empyreumatiques qu'on n'a pas encore bien examinés. Les citrates ont été particulièrement bien étudiés par *Heldt*.

Citrate potassique. a. *Citrate neutre* $= \dot{K}\,\bar{Ci}$. On l'obtient en saturant l'acide exactement par le carbonate potassique, et évaporant la liqueur d'abord à une chaleur douce, puis à l'air sec, par l'évaporation spontanée : il se forme des aiguilles transparentes, groupées en étoiles, qui renferment, d'après *Heldt*, 1 atome ou 2,25 pour cent d'eau sur 3 atomes de sel. Chauffé jusqu'à + 100°, le sel perd encore la même quantité d'eau, par suite de sa transformation en aconitate et citrate double. Il s'humecte à l'air, et est très-soluble dans l'eau. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite dans l'eau sous forme d'une solution concentrée.

b. *Sesqui-citrate potassique*, $\dot{K}^2\,\bar{Ci}^3$ ou $2\dot{K}\,\bar{Ci} + \bar{Ci}$. On l'obtient en mêlant une solution de 2 atomes de sel neutre avec 1 atome d'acide citrique, et évaporant la liqueur. Il ne cristallise pas, et se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse qui se fendille; il finit par abandonner l'eau basique qui était combinée avec l'acide libre, et il ne reste qu'une masse saline amorphe.

c. *Bicitrate potassique*, $\dot{K}\,\overline{Ci} + \dot{H}\,\overline{Ci}$. On l'obtient en dissolvant 1 atome de citrate neutre dans 1 atome d'acide citrique en dissolution dans l'eau. Par l'évaporation de la liqueur, il se réduit, comme le sel précédent, en une masse gommeuse, d'une saveur acidule très-agréable.

d. *Tricitrate citrique*, $\dot{K}\,\overline{Ci} + 2\dot{H}\,\overline{Ci}$. Il s'obtient en dissolvant ensemble 1 atome de citrate neutre et 2 atomes d'acide citrique. Par l'évaporation de la liqueur à une douce chaleur, il se dépose en gros prismes transparents, peu réguliers, qui ne s'altèrent pas à l'air, et qui, outre les 2 atomes d'eau basique, retiennent, dans l'acide, 3 atomes d'eau de cristallisation. Le sel fond à + 100° dans son eau de cristallisation; cette eau s'en va peu à peu, en même temps que 1 atome d'eau basique dans l'acide, de manière que le sel perd en tout 4 atomes ou 13,48 pour cent d'eau, et reste sous forme d'aiguilles en groupes rayonnés, ayant pour composition $\dot{K}\,\overline{Ci}^2 + \dot{H}\,\overline{Ci}$. Le sel se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau bouillante, et cristallise de nouveau par le refroidissement. Il commence à se décomposer vers + 150°.

Citrates sodiques. a. *Citrate sodique neutre*, $\dot{Na}\,\overline{Ci}$. On l'obtient cristallisé en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution de consistance presque sirupeuse; les cristaux sont gros, réguliers, et s'effleurissent à l'air chaud et sec. Il a une saveur agréablement saline, et se redissout lentement dans l'eau, de manière qu'on peut en séparer l'eau mère sans entraîner une grande perte. Relativement à son eau, ce sel présente un phénomène bien singulier. A + 100°, il perd $17\frac{1}{2}$ pour cent d'eau, ou $2\frac{1}{3}$ atomes, et il en retient un atome; ainsi, desséché à + 100°, il a pour composition $\dot{Na}\,\overline{Ci} + \dot{H}$. Dans cet état, il est demi-transparent, sans tomber en poudre. La totalité de l'eau contenue dans le sel est de 25 centièmes, c'est-à-dire que 3 atomes de sel renferment 10 atomes d'eau de cristallisation. Quand on porte le sel, desséché à 100°, jusqu'à la température de 200°, il devient blanc de lait, comme un sel effleuri; il perd par là encore 10 pour cent d'eau provenant de 1 atome d'eau de cristallisation, et de l'eau qui se forme par la transformation en sel double. Le sel, traité par l'eau, reprend tout ce qu'il en avait perdu. J'ai déjà parlé de ce fait extraordinaire à l'article Acide citrique. Au-dessus

de 230°, le sel jaunit et se dissout avec une couleur jaune; mais si la décomposition n'a pas été poussée trop loin, la matière colorante se précipite par l'évaporation, et le sel cristallise incolore. Le citrate sodique est insoluble dans l'alcool.

b. *Sesquicitrate sodique*, $\dot{N}a^2\,\overline{C}i^3 + 2\,\dot{H}$ ou $\dot{N}a\,\overline{C}i + \dot{H}\,\overline{C}i + \dot{H}$. Ce sel se produit quand on ajoute à la dissolution du citrate neutre la moitié de l'acide citrique qu'il renferme déjà, et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il ne dépose plus de sel neutre : le mélange se prend en une masse d'aiguilles déliées prismatiques, d'une saveur agréable, aigrelette, et inaltérables à l'air.

c. *Bicitrate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{C}i^2$. Il se forme quand on traite le citrate neutre avec une fois autant d'acide citrique qu'il en renferme déjà. Ce sursel se réduit, par la dessiccation à l'air, en une masse limpide, gommeuse, fendillée; mais quand la dessiccation s'effectue à l'aide de la chaleur, il présente quelques points cristallins d'où la cristallisation s'étend sur toute la masse. Il est inaltérable à l'air, se dissout un peu dans l'alcool, et se dépose, par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, sous forme de grains cristallins.

d. *Tricitrate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{C}i + 2\,\dot{H}\,\overline{C}i + \dot{H}$. Il s'obtient comme le sel potassique correspondant; il cristallise, jusqu'à la dernière goutte, en aiguilles groupées en étoiles.

Citrate sodico-potassique, $\dot{K}\,\overline{C}i + \dot{N}a\,\overline{C}i$. On l'obtient en dissolvant des atomes égaux de citrates sodique et potassique, et concentrant la solution par l'évaporation. Le sel se dépose, au bout de quelques jours, sous forme d'aiguilles stellaires, d'un éclat soyeux et inaltérables à l'air. Le citrate sodique et le citrate potassique y contiennent chacun sa quantité relative d'eau de cristallisation; le sel double renferme donc 11 atomes d'eau pour 3 atomes de sel double : 10 atomes appartiennent au sel sodique, et 1 atome au sel potassique.

Citrate lithique, $\dot{L}i\,\overline{C}i$. Il se réduit, par la dessiccation, en une masse compacte, transparente, non cristallisable, qui se ramollit à l'air. Le *surcitrate lithique*, aux deux degrés de saturation, ne s'obtient pas non plus à l'état cristallin.

Citrates ammoniques. a. *Citrate ammonique neutre*, $\dot{A}m\,\overline{C}i$. Ce

sel n'a pu être obtenu sous forme solide, parce qu'il perd de l'ammoniaque à chaud, et se change en sursel. Il est si soluble dans l'eau, qu'en dissolvant l'acide citrique dans l'alcool, et saturant la solution par de l'ammoniaque, on sépare le sel neutre à l'état d'une solution aqueuse très-concentrée.

b. *Sesquicitrate ammonique*, $\dot{A}m^2 Ci^3$ ou $2 \dot{A}m \overline{Ci} + \overline{Ci}$. Il se produit par l'évaporation de la dissolution du sel neutre à chaud. Une dissolution ainsi concentrée laisse, au bout de quelques heures, déposer des prismes rhomboïdaux entrelacés; par l'évaporation spontanée à la température de l'hiver, il donne naissance à des prismes clinorhomboïdaux d'une forme différente. Cependant le sel est identique, et il ne renferme pas d'eau, pas même de l'eau basique. Il est déliquescent à l'air humide, se dissout dans l'alcool bouillant, et s'en sépare par le refroidissement, sous forme de gouttes d'une dissolution concentrée.

c et d. Les *bicitrate* et *tricitrate ammoniques* s'obtiennent cristallisés; mais il est difficile de se les procurer sans mélange.

Citrates barytiques. a. *Citrate neutre barytique*, $\dot{B}a \overline{Ci}$. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de citrate sodique neutre dans une solution de chlorure barytique. Si les sels mélangés renferment un excès d'acide, le précipité renfermera aussi un excès d'acide citrique qu'on peut enlever par l'eau de baryte. Si, au contraire, on verse une solution de chlorure barytique dans une solution de citrate sodique, le précipité se redissout immédiatement, et cela continue jusqu'à ce que la liqueur se prenne à la fin en une masse gélatineuse, qui est difficile à laver. Mais si l'on chauffe la liqueur avant qu'elle se prenne en masse, le sel barytique se précipite sans qu'il se redissolve par le refroidissement. C'est une poudre blanche contenant 2 atomes ou 11,8 pour cent d'eau : un atome s'en va déjà au-dessous de + 100°, tandis que l'autre ne s'en va que vers 100°, ou à quelques degrés au-dessus.

b. *Surcitrate barytique.* Il en existe deux degrés de saturation. Le premier $= \dot{B}a^4 \overline{Ci}^5 + \dot{H}$ ou $4 \dot{B}a \overline{Ci} + \dot{H} \overline{Ci}$, s'obtient quand on mêle l'acétate barytique avec de l'acide citrique, jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre; on évapore ensuite la liqueur. Il se produit aussi en faisant digérer l'acide citrique avec du citrate barytique en plus grande quantité qu'il n'en peut dissoudre,

étendant ensuite la masse avec de l'eau bouillante, faisant bouillir la liqueur pendant quelques instants, la filtrant et l'évaporant. Le sel cristallise, par l'évaporation, sous forme d'une croûte de grains cristallins. Il renferme 5,59 pour cent, ou 1 atome d'eau, qu'il ne perd pas à 100°.

Le second surcitrate ou *bicitrate barytique*, $\dot{B}a\,\overline{C}i^2$, s'obtient avec l'eau mère où le sel précédent s'est déposé. Il se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse transparente, qui a la saveur du tartre ; il ne perd pas cet aspect à une température où il commence à jaunir.

c. *Tricitrate barytique*, $\dot{B}a\,\overline{C}i^3$ ou $\dot{B}a\,\overline{C}i + 2\,\dot{H}\,\overline{C}i$. On l'obtient en dissolvant 1 atome de carbonate barytique dans trois atomes d'acide citrique. La solution donne, par l'évaporation, une masse gommeuse qui présente quelques points de cristallisation.

Les solutions des sursels barytiques, ainsi que du sel neutre dans l'acide chlorhydrique, ne sont précipitées par l'ammoniaque caustique qu'à chaud. Les sels des autres terres alcalines offrent la même réaction.

Citrates strontiques. a. *Citrate neutre*, $\dot{S}i\,\overline{C}i$. Il forme un précipité blanc, non cristallin, contenant 1 atome ou 7,58 pour cent d'eau. b. *Sesquicitrate*, $2\,\dot{S}r\,\overline{C}i + \dot{H}\,\overline{C}i + \dot{H}$. On l'obtient en dissolvant le citrate neutre dans moins d'acide citrique qu'il n'en faut pour dissoudre le tout ; par l'évaporation, il se dépose en minces croûtes cristallines, nacrées, inaltérables à l'air, et insolubles dans l'alcool. On n'a pas encore examiné des composés contenant une plus grande quantité d'acide citrique.

Citrates calciques. a. *Citrate neutre*, $\dot{C}a\,\overline{C}i$. Ce sel se précipite, quand on mêle une solution de chlorure calcique avec une solution de citrate sodique neutre. Le précipité se dissout d'abord, mais il ne tarde pas à devenir stable. C'est une poudre blanche, contenant 1 atome ou 9,41 pour cent d'eau de cristallisation, qu'elle perd à + 100°. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau ; il est plus soluble à froid qu'à chaud ; c'est pourquoi une solution aqueuse, saturée à froid, se trouble par la chaleur, et s'éclaircit par le refroidissement. En versant goutte à goutte une solution de chlorure calcique dans une solution de citrate sodique, on obtient un précipité qui continue à se redissoudre jusqu'à ce que le tout se soit pris en une bouillie qui devient cristalline

par le refroidissement. Si l'on chauffe la liqueur avant qu'elle se soit prise en masse, le sel se précipitera à l'état cristallin. Il contient autant d'eau que le sel précipité à froid.

Le sel calcaire dissous dans les acides chlorhydrique, nitrique ou acétique, n'est pas précipité à froid par de l'ammoniaque caustique en excès. Cette propriété offre un bon moyen, dans l'analyse des sucs végétaux, de séparer l'acide citrique des autres acides qui se précipitent à l'état de sels calcaires. La liqueur filtrée, soumise à l'action de la chaleur, dépose du citrate calcique neutre, qu'on doit séparer à chaud par la filtration.

Surcitrate calcique. Il y en a trois espèces. En faisant digérer de l'acide citrique étendu avec plus de citrate calcique qu'il n'en peut dissoudre, et évaporant la liqueur, on obtient des cristaux feuilletés de *sesquicitrate calcique*, $2\,\dot{Ca}\,\overline{Ci} + \dot{H}\,\dot{Ci} + \dot{H}$; mais ce sel se décompose par le lavage; il faut donc le dépouiller de l'eau mère par l'expression. Après le lavage, il reste à l'état pulvérulent, et sa composition, $= 4\,\dot{Ca}\,\overline{Ci} + \dot{H}\,\overline{Ci} + \dot{H}$, est alors analogue à celle du citrate barytique, digéré avec de l'acide citrique en excès. A + 100°, il perd la moitié de son eau, de manière que le sel restant ne conserve plus que 1 atome d'eau. La liqueur, où le sel feuilleté s'est déposé, renferme du *bicitrate calcique*, $\dot{Ca}\,\overline{Ci}^2$, qui donne une masse gommeuse transparente; cette masse, après un lavage complet, devient opaque et tout à fait cristalline.

Citrate magnétique. Le sel *neutre*, $\dot{Mg}\,\overline{Ci}$, est très-soluble dans l'eau. Si la dissolution renferme un sursel, et qu'on l'évapore à + 50°, on peut, suivant *Heldt*, en retirer le sel neutre, sous forme d'une croûte cristalline. Mais si la liqueur ne renferme que du sel neutre, on n'obtient pas de cristaux; exposée à la température ordinaire de l'hiver, elle se prend en bouillie. L'alcool sépare ce sel en dissolution dans l'eau; par la dessiccation, on le réduit en croûtes compactes, qu'on peut facilement réduire en poudre pas trop fine. Il contient 4 atomes ou 31,386 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 150°. Les combinaisons du sel, avec une plus forte proportion d'acide citrique, sont incristallisables : elles se réduisent en une masse gommeuse.

En saturant une solution de sesquicitrate calcique par du car-

bonate magnésique, on obtient un sel double qui, par l'évaporation, se prend en groupes de petits cristaux.

Citrate aluminique. Il est insoluble dans l'eau, et on ignore s'il est neutre ou basique. Par l'addition d'un excès d'acide, on produit des combinaisons gommeuses, très-solubles.

Le *citrate glucyque* est soluble dans l'eau, et gommeux.

Le *citrate yttrique* (contenant des oxydes terbique et erbique) forme de petits cristaux, quelquefois jaunâtres.

Le *citrate zirconique* est encore inconnu; on sait seulement que l'oxyde zirconique n'est pas précipité par le citrate sodique.

Le *citrate thorique*, $\dot{Th}\ \overline{Ci}$, s'obtient en saturant l'acide par l'hydrate thorique. Il est insoluble et pulvérulent. Le *sursel* est soluble dans l'eau, et donne, par l'évaporation, une masse sirupeuse, non cristalline, d'une saveur plus acide qu'astringente. Le sel neutre et le sursel se dissolvent dans l'ammoniaque caustique, et, après l'évaporation de l'excès d'ammoniaque, il reste une masse gommeuse, transparente, parfaitement soluble dans l'eau.

Citrate céreux (contenant en même temps les acides lanthanique et didymique). L'acide citrique ne précipite pas les sels céreux; mais les citrates en séparent du citrate céreux, insoluble, pulvérulent, qui se dissout dans l'acide citrique en excès, et qui donne, par l'évaporation, une masse gommeuse; l'alcool en dissout l'acide en excès, et laisse le sel neutre.

Citrates manganeux. a. Le *citrate neutre*, $\dot{Mn}\ \overline{Ci}$, ressemble au sel magnésique. Il présente, comme celui-ci, un aspect gommeux. b. Le *sesquicitrate*, $2\ \dot{Mn}\ \overline{Ci} + \dot{H}\ \overline{Ci} + \dot{H}$, s'obtient en dissolvant à une douce chaleur, dans une liqueur d'acide citrique, autant de carbonate manganeux qu'elle en peut dissoudre. Le sel se dépose peu à peu sous forme d'une poudre blanche, pesante, cristalline, insipide, qui ne se redissout plus dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et moins bien dans l'acide acétique. Il ne perd pas d'eau à + 150°; mais à + 220° il perd, en tout, 6,88, y compris l'eau basique de l'acide, et il reste le sel anhydre, $\dot{Mn}^2\ \overline{Ci}^3$.

En saturant le sesquicitrate sodique par du carbonate manganeux, on obtient un sel double qui, par l'évaporation, reste sous forme d'une masse gommeuse.

Le *citrate ferreux*, $\dot{Fe}\ \overline{Ci}$, s'obtient, suivant *Scheele*, en petits

cristaux prismatiques, quand on dissout du fer dans une solution concentrée d'acide citrique, jusqu'à saturation commençante. L'eau mère n'est pas précipitée par la potasse caustique, et le précipité récent d'hydrate ferreux se dissout dans une solution de citrate potassique. Selon *Heldt*, l'alcool précipite le sel en flocons blancs, qui s'oxydent rapidement à l'air, et brunissent.

Le *citrate ferrique* s'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique jusqu'à saturation dans l'acide citrique. La solution est jaune, et laisse, après l'évaporation, une masse opaque, brillante, fendillée, dont on n'a pas encore déterminé le degré de saturation. L'alcool précipite le sel, de sa solution aqueuse, en flocons rouge-brun.

Quand on sature du sesquicitrate sodique avec de l'hydrate ferrique, et qu'on évapore la solution, il reste un sel double non cristallin, déliquescent, brun.

Citrate cobaltique, $\dot{C}o\ \overline{C}i$. On obtient ce sel en saturant l'acide par du carbonate cobaltique. La solution rouge foncé, abandonnée à l'évaporation spontanée, se prend en une bouillie rouge qui se dessèche en une poudre rose, volumineuse, difficile à bien diviser. Quand on évapore la solution par la chaleur, le résidu forme une masse d'un violet clair, brillante, qui se réduit en écailles pendant le lavage. Il est soluble dans l'eau, et précipité par l'alcool. Le sel contient 4 atomes ou 27,637 pour cent d'eau, dont un tiers ne s'en va qu'à + 150°. A + 220°, il perd toute l'eau, et il se change en un sel double de citrate et aconitate cobaltiques. Par la dissolution dans l'eau, il revient complétement à l'état de citrate. D'après la perte de $1\frac{1}{3}$ atome d'eau à 150°, il est probable que la production du sel double a déjà lieu à cette température; et les deux sels, $2\ \dot{C}o\ \overline{C}i$ et $\dot{C}o\ C^4 H^2 O^3$, qui restent, renferment chacun 1 atome d'eau de cristallisation, qui ne s'en va que plus tard.

Les sursels, ainsi que le sel double à $\dot{N}a^2\ \overline{C}i^3$, sont rouges et gommeux.

Citrate niccolique, $\dot{N}i\ \overline{C}i$. Il ressemble, sous tous les rapports, au sel précédent; seulement il est coloré en vert. Il contient également 4 atomes d'eau de cristallisation, et il en perd trois à + 100°. *Heldt* a supposé que dans les sels magnésiques, cobaltiques et niccoliques, il y a 3 atomes de sel neutre, combinés avec 13

atomes d'eau. Ces nombres impairs ne sont pas probables; l'état volumineux, pulvérulent, de ces trois sels explique suffisamment, dans les analyses, un léger excès d'eau, dont la proportion ne s'est d'ailleurs élevée aussi haut que l'indique le calcul, ni pour le sel magnésien, ni pour le sel niccolique.

Le sursel et le sel double sodique sont gommeux.

Citrate zincique, $\dot{Z}n\ \overline{C}i$. On l'obtient difficilement en dissolvant du zinc dans l'acide citrique. On le prépare plus facilement en y dissolvant le carbonate zincique. *Scheele* l'obtint sous forme de petits cristaux brillants, en dissolvant le zinc jusqu'à saturation commençante. *Heldt* trouva qu'en chauffant jusqu'à l'ébullition la solution du carbonate zincique dans l'acide citrique, le sel se précipite à l'état d'une poudre cristalline, grenue, lourde, peu soluble dans l'eau. Il se compose, comme le sel potassique, de $3\ \dot{Z}n\ \overline{C}i + \dot{H}$, et, par sa dessiccation à l'air, il ne perd rien à + 100°.

En traitant une solution de citrate zincique neutre par un peu d'acide citrique libre, et l'évaporant, *Heldt* obtint, au fond de la liqueur, une croûte de cristaux déliés, contenant, pour 1 atome d'acide libre, 5 atomes de sel neutre et 2 atomes d'eau; il regarde ces cristaux, avec assez de probabilité, comme un sel double, formé de $3\ \dot{Z}n\ \overline{C}i + (2\ \dot{Z}n\ \overline{C}i + \dot{H}\ \overline{C}i + \dot{H})$. On n'a pas étudié de citrate zincique contenant une plus forte proportion d'acide citrique.

Le sel double sodico-zincique, obtenu par la saturation de $\dot{N}a^2\ \overline{C}i^3$ avec du carbonate zincique, cristallise en petites lamelles brillantes, inaltérables à l'air.

Citrate cadmique, $\dot{C}d\ \overline{C}i$. Il forme une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Citrates plombiques. a. *Citrate neutre*, $\dot{P}b\ \overline{C}i$. Ce sel est blanc, pulvérulent, et se précipite quand on mêle une solution aqueuse de citrate neutre avec une solution d'un sel plombique neutre. Par le lavage, il se décompose de manière que l'eau enlève un sursel, tandis qu'il reste un sel devenant de plus en plus basique. En versant goutte à goutte le citrate dans une solution d'acétate plombique, ou, mieux encore, en mêlant une solution alcoolique d'acétate plombique avec une solution alcoolique d'acide citrique, on obtient un précipité blanc qui, après qu'on a

enlevé par l'alcool l'excès d'acétate plombique, est du citrate plombique presque complétement neutre. Ce sel ne renferme pas d'eau chimiquement combinée, et il se dissout dans l'ammoniaque caustique. Le sel plombique neutre se change, déjà à + 120°, en sel double de citrate et aconitate.

b. Le *sesquicitrate*, 2 $\dot{Pb}\ \overline{Ci} + \dot{H}\ \overline{Ci} + \dot{H}$, s'obtient quand on mêle une solution bouillante d'acide citrique avec une solution également bouillante d'acétate plombique, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre ; par le refroidissement, le sel se dépose à l'état granuleux. On peut aussi dissoudre le citrate plombique, jusqu'à saturation, dans de l'acide citrique chaud et très-étendu ; le sel cristallise par le refroidissement. On fait ensuite digérer l'eau mère acide avec une plus grande quantité de citrate plombique, et on verse le mélange sur les cristaux déjà obtenus ; ceux-ci deviennent par là plus gros, et leur quantité augmente, en renouvelant l'opération. A la place de l'acide nitrique, on peut aussi employer l'acide citrique ; mais on obtient ainsi moins de cristaux. Le sel renferme 2 atomes, ou 4,32 pour cent d'eau, qui ne s'en vont pas à + 120°. Par le lavage à l'eau, il se décompose comme le sel neutre. Le sursel ainsi enlevé par l'eau ne s'obtient point à l'état solide ; car lorsqu'on évapore la liqueur, le sel ci-dessus indiqué cristallise le premier ; l'acide citrique hydraté cristallise ensuite. Le sursel se dissout facilement dans de l'ammoniaque caustique.

Quand on fait digérer le sel neutre avec une petite portion d'acide citrique concentré, il se forme dans la liqueur une partie du sel précédent, tandis que le reste, non dissous, entre en combinaison avec une autre partie du sel. C'est une poudre blanche, insoluble, lourde, brillante, qui se compose d'une manière analogue au sel zincique correspondant, de 3 $\dot{Pb}\ \overline{Ci} + (2\ \dot{Pb}\ \overline{Ci} + \dot{H}\ \overline{Ci} + \dot{H})$.

Sous-citrate. 1. $\dot{Pb}^4\ \overline{Ci}^3$ ou 3 $\dot{Pb}\ \overline{Ci} + \dot{Pb}$. Lorsqu'on traite le citrate plombique par une quantité d'ammoniaque caustique étendue, insuffisante pour le dissoudre, et qu'on le fait digérer dans un vase clos, jusqu'à ce que la liqueur commence à répandre une odeur ammoniacale, on obtient pour résidu un sel de la composition indiquée par la formule. 2. Le sel, 3 $\dot{Pb}\ \overline{Ci}$

$+ 2 \dot{P}b \dot{H}$, se produit, suivant *Heldt*, quand on emploie un peu plus d'ammoniaque, et qu'on la laisse agir plus longtemps. C'est une poudre blanche, volumineuse, insoluble. 3. Le sel, $\dot{P}b^2 \overline{C}i$ ou $\dot{P}b \overline{C}i + \dot{P}b$, s'obtient en faisant digérer du citrate plombique bien lavé, encore humide, avec une solution de sous-acétate plombique en grand excès. Le sous-citrate ainsi produit est une poudre blanche, où l'acide est le double de base du sel neutre. Ces soussels ne sont pas complétement dissous par l'ammoniaque caustique.

Citrate plombico-ammonique. La solution du citrate plombique dans l'ammoniaque caustique se réduit, par l'évaporation spontanée, en une masse gommeuse. Celle-ci se redissout dans l'eau, en laissant un sel plombique qui, par l'agitation de la liqueur, présente l'aspect micacé du surmargarate sodique dans une dissolution de savon. Ce sel micacé renferme de l'ammoniaque.

Citrate cuivrique. Il n'est point encore connu à l'état neutre. Le citrate sodique ne précipite pas la solution d'acétate cuivrique, pas même à la température de l'ébullition. Mais quand on mêle une solution d'acétate cuivrique neutre avec de l'acide citrique libre, et qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se précipite une poudre verte, cristalline, qui, examinée au microscope, offre un amas de petits rhomboèdres. Le même composé se précipite quand on dissout le carbonate cuivrique dans l'acide citrique, et qu'on fait bouillir la liqueur. C'est un soussel qui, d'après *Heldt*, se compose de $3 \dot{C}u \overline{C}i + \dot{C}u \dot{H} + \dot{H}$. A + 100°, il perd 4 atomes ou 5,12 pour cent d'eau, ce qui le fait bleuir. A + 150°, il perd encore 1 atome d'eau, et paraît s'être changé en un soussel double d'acide citrique et d'acide aconitique. Selon *Liebig* et *Jules Gay-Lussac*, ce sel se compose de $3 \dot{C}u \overline{C}i + \dot{H} \overline{C}i + 2 \dot{H}$. Si cette composition est exacte, le sel desséché à 100° est $= 3 \dot{C}u \overline{C}i + \dot{C}a \dot{H}$, et le sel desséché à 150° est anhydre, mais non métamorphosé.

Citrate cuivrique ammoniacal. Il s'obtient sous forme de gouttes oléagineuses d'un bleu foncé, en mêlant la solution ammoniacale du sel précédent avec l'alcool; et même, par un repos prolongé, il ne prend pas l'état solide.

Citrate mercureux, $\dot{H}g \overline{C}i$. On le prépare par voie de double

décomposition, aussi bien que par la digestion de l'oxyde mercureux avec l'acide. Il est blanc, cristallin, pulvérulent. Par le lavage à l'eau bouillante, il se décompose en un sursel soluble et en un soussel insoluble. L'ammoniaque caustique le change, suivant *Harff*, en une poudre noire, $= \dot{H}g^3 \bar{C}i + \ddot{N}H^3$.

Citrate mercurique, $\dot{H}g \bar{C}i$. On l'obtient en dissolvant, à l'aide de la chaleur, l'oxyde jaune fraîchement précipité, encore humide, dans de l'acide citrique; par le refroidissement de la liqueur, il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Il se précipite aussi par voie de double décomposition, en traitant le citrate sodique par le nitrate mercurique. Par un lavage continu, il perd une partie de son acide, et devient basique. Il se dissout dans 1300 parties d'alcool et 1000 parties d'éther. L'ammoniaque le change, selon *Harff*, en une combinaison blanche, pulvérulente, $= \dot{H}g^2 \bar{C}i + \ddot{N}H^3$.

Citrate argenteux, $\dot{A}g \bar{C}i$. On l'obtient, suivant *Woehler*, en chauffant le citrate argentique dans un courant de gaz hydrogène jusqu'à + 100°; il se forme de l'eau, et il reste une poudre brune. L'eau qu'on y verse dissout de l'acide citrique libre, et laisse le citrate argenteux neutre non dissous. Après la séparation de la liqueur acide, le sel argenteux commence à se dissoudre en rouge vineux dans l'eau pure, où cependant il est très-peu soluble. La solution rouge se décompose, par l'ébullition, en prenant une teinte vert bleuâtre; il se précipite de l'argent métallique pendant que la liqueur se décolore. Le sel argenteux se dissout dans l'ammoniaque caustique, qu'il colore en rouge jaune foncé. La potasse caustique le décompose, et laisse de l'oxyde argenteux noir.

Citrate argentique, $\dot{A}g \bar{C}i$. Il se précipite à une température inférieure à + 10°, à l'état blanc et floconneux. En le recueillant immédiatement, le lavant à l'eau glacée, l'exprimant et le desséchant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on l'obtient inaltéré. Laissé dans la liqueur, à une température supérieure à + 15°, il se change promptement en un sel double d'acide citrique et d'acide aconitique, et présente l'aspect d'un précipité lourd, grenu. Ce changement est instantané à + 60°, et dans le sel séché il a déjà lieu au-dessous de + 100°. Le sel argentique détone par la chaleur. On n'a pas encore étudié les combinaisons de l'oxyde argentique avec un excès d'acide.

Le *citrate vanadique*, $\dddot{V}\ \bar{Ci}^2$, forme une dissolution bleue. Desséché, il est d'un bleu foncé, presque noir. Il n'offre pas d'indice de cristallisation, et se dissout lentement dans l'eau froide, en prenant une coloration bleu foncé. L'ammoniaque caustique le dissout avec une couleur jaune foncé, qui disparaît complétement par suite de la suroxydation du vanadium au contact de l'air.

Le *citrate uranique*, $\dddot{U}\ \bar{Ci}$, est une poudre jaune, insoluble.

Le *citrate antimonique* est encore à examiner. *Thaulow* a décrit un sel double, qu'on obtient en saturant le bicitrate potassique à chaud par l'oxyde antimonique, et laissant refroidir la dissolution : le sel cristallise en prismes durs, incolores, brillants, réunis en faisceaux, et composés de $3\dot{K}\ \bar{Ci} + \dddot{S}b\ \bar{Ci}^3 + 3\dot{H}$. A $+ 190°$, ils se changent en citrate et aconitate double. Ce sel se distingue du tartrate correspondant, en ce que le sel antimonique n'est pas basique, mais uni à 3 atomes de sel potassique.

Citrate tellurique, $\ddot{T}e\ \bar{Ci}^2$. On l'obtient en saturant l'acide citronique par de l'acide [b] tellureux, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée : le sel cristallise en gros prismes réguliers, incolores, transparents, qui se redissolvent facilement dans l'eau.

Transformations de l'acide citrique. 1° Par le *chlore.* Les transformations opérées à l'aide du chlore ont été étudiées par *Plantamour.* J'extrais, du travail qu'il m'a communiqué, les données suivantes :

Le gaz chlore, qu'on fait arriver dans une dissolution concentrée d'acide citrique, agit difficilement, à moins que cette action ne soit aidée de la lumière directe du soleil ; et même, dans ce cas, elle est encore lente. Il vaut mieux introduire la dissolution dans un grand flacon pour en couvrir le fond d'une très-mince couche, et remplir le restant de l'espace avec du gaz chlore. Celui-ci, recouvrant le liquide, peut alors agir sur toute sa surface. La solution se sépare alors de plus en plus d'un corps oléagineux incolore, doué d'une saveur légèrement sucrée et brûlante, et d'une odeur pénétrante particulière, qui cependant n'irrite pas les yeux.

Ce corps n'a pas encore reçu de nom. Son poids spécifique à $+ 10°$ est $= 1,75$. Il ne se solidifie pas à 0° ; on peut le distiller sans altération, et son point d'ébullition est entre $+ 200°$ et

+ 201°. Il imprime au papier une tache graisseuse qui disparaît. Il ne rougit le papier de tournesol que par un contact un peu prolongé. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	8	13,574
Chlore.	16	79,649
Oxygène.	3	6,777

Poids atomique : 4427,2 = $C^8Cl^{16}O^3$. A en juger par sa composition empirique, ce corps paraît être un oxy-chlorure de carbone. Par suite de sa décomposition avec la potasse caustique, on pourrait exprimer sa composition rationnelle par $(2C\ddot{C}l + \ddot{C}) + 2C\ddot{C}l^3$, c'est-à-dire qu'on pourrait le regarder comme formé de 1 atome d'acide oxalique anhydre copulé avec du chlorure carbonique (dont nous parlerons plus bas), et de 2 atomes de perchlorure carbonique.

Agité avec de l'eau pure et exposé à une température de + 6°, ce corps cristallise en lamelles transparentes, contenant de l'eau de cristallisation. Ces cristaux fondent au-dessus de + 15°, en abandonnant leur eau et laissant le corps oléagineux. *Plantamour* les dessécha au-dessus de l'acide sulfurique à + 6°, et les soumit alors, un peu devenus opaques, à l'analyse qui donne pour composition : $C^8Cl^{16}O^3 + 3\dot{H}$.

On n'a pas encore examiné à quels produits ce corps, formé par l'action du chlore sur l'acide citrique, peut donner naissance.

En exposant à l'action du gaz chlore et de la lumière directe du soleil, non plus l'acide citrique, mais le citrate sodique, on obtient des transformations différentes. Le chlore s'unit au sodium, et l'oxygène réagit en même temps sur l'acide citrique, et produit du gaz acide carbonique. L'action n'est pas très-vive, mais elle l'est plus qu'avec l'acide libre. La liqueur commence à se troubler par un corps oléagineux, qui se dépose peu à peu au fond, pendant que du surcitrate sodique se forme en cristaux radiés.

Ce corps oléagineux ainsi produit a d'abord une odeur un peu éthérée; mais à mesure que l'opération avance, l'odeur devient de plus en plus pénétrante, et enfin insupportable. L'action du chlore sur la liqueur diminue dans le même rapport.

Bien lavé à l'eau, puis desséché sur du chlorure calcique, et distillé, le corps oléagineux entre en ébullition entre + 60° et + 66°, pendant qu'il passe du surchlorure formylique à la distillation. Après que celui-ci a passé, le résidu bout de nouveau entre + 188° et + 190°, et conserve quelque temps le point d'ébullition, pendant qu'il passe un autre produit oléagineux. Dès que le point d'ébullition commence à s'élever, on enlève le récipient pour en mettre un autre. Le point d'ébullition redevient stationnaire à + 200°; il passe un autre corps huileux, et il reste un faible résidu. Ce dernier n'a pas été examiné; c'est peut-être un mélange de ce résidu avec le corps obtenu avec l'acide citrique libre.

Le produit intermédiaire, rectifié, a son point d'ébullition à + 190°. Il est incolore, mobile, et doué d'une odeur excessivement pénétrante, qui provoque le larmoiement, comme l'essence de moutarde. Sa saveur est brûlante, et son poids spécifique = 1,66° à + 15°,5. Récemment distillé, il fume un peu à l'air; ce qui est dû à un mélange d'acide chlorhydrique, qu'on enlève facilement en plaçant le produit sous une cloche à côté de l'hydrate calcique. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	5	15,992
Chlore..	8	75,493
Oxygène..	2	8,515

Sa formule est : = $C^5 Cl^8 O^2$. Il ne forme pas de combinaison avec l'eau.

Ce corps et le précédent, $C^8 Cl^{16} O^3$, dissous dans de l'alcool et traités par une solution d'hydrate potassique, produisent du chlorure potassique, et un sel potassique formé par un acide nouveau. En versant goutte à goutte une solution alcoolique de potasse sur le composé $C^8 Cl^{16} O^3$, on obtient une action aussi violente que si l'on versait la liqueur sur du fer rouge. Quand on dissout les corps oléagineux préalablement dans de l'alcool, et qu'on y verse goutte à goutte une solution alcoolique de potasse, le mélange s'échauffe un peu, et il se sépare du chlorure potassique. Si la quantité de l'alcool employé n'est pas trop forte, le nouveau sel cristallise, par le refroidissement, en écailles. Si la quantité d'alcool est trop petite, le tout se prend en une masse savonneuse.

En desséchant celle-ci, et traitant le résidu par de l'alcool très-concentré, on obtient, par le refroidissement, le sel en écailles nacrées, qu'on purifie de chlorure potassique par des cristallisations répétées. Ce sel est formé de 1 atome de potasse et 1 atome d'acide, dont la composition est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	20,207
Chlore..	4	59,619
Oxygène..	3	20,174

Poids atomique : 1487,04 $= C^4 Cl^4 O^3$. Ceci peut être ramené à la formule rationnelle $= \cancel{C}Cl^2 + \ddot{\cancel{C}}$, ou à de l'acide chloroxalique, dans lequel 1 atome d'acide oxalique est uni à 1 atome de chloride oxalique (qui équivaut à 2 atomes de chlorure carbonique, CCl). C'est un acichlorure du radical de l'acide oxalique, qui ne diffère de l'acide chloroxalique que par un équivalent de chlore de moins. Il est évident que ces acides appartiennent au genre des acides chloroxaliques; et, en attendant, on pourra les distinguer l'un de l'autre par les noms d'acide *bichloroxalique* (celui qui vient d'être décrit) et *acide trichloroxalique* (celui qui était déjà connu), indiquant le nombre d'équivalents de chlore qu'ils renferment. Pour que le composé $C^8 Cl^{16} O^3$ donne naissance à de l'acide bichloroxalique, il faut l'intervention de 9 atomes d'hydrate potassique; les produits qui se forment par là sont, d'après les expériences de *Plantamour*, 1 atome de bichloroxalate potassique, 2 atomes d'oxalate potassique et 6 atomes de chlorure calcique, qui ont fourni les 6 atomes d'oxygène contenus dans les 2 atomes d'acide oxalique. Le phénomène de transformation du corps oléagineux $C^5 Cl^8 O^2$, n'a pas encore été étudié par des expériences. L'acide bichloroxalique n'est pas connu à l'état isolé. D'après la théorie métaleptique, c'est de l'acide succinique, dans lequel le chlore joue le rôle de l'hydrogène.

Le sel potassique de cet acide est très-soluble dans l'eau, et il y cristallise difficilement, parce que la plus grande partie se dépose, pendant l'évaporation spontanée, sur les parois du vase, sous forme d'une masse cellulaire. Quand on mêle la solution de ce sel avec du nitrate argentique, il se précipite une poudre brune

de carbure argentique, et, dans la liqueur filtrée, limpide, l'argent se réduit en une pellicule métallique miroitante.

Je reviens maintenant à la solution de citrate sodique traitée par le gaz chlore, et qui a été débarrassée des produits huileux ainsi que des cristaux de surcitrate sodique. La solution est acide, et donne, par la distillation, un liquide d'où se sépare une petite quantité de composé oléagineux. On arrête la distillation, lorsque le liquide qui passe n'est plus acide. Le liquide décanté de l'huile est incolore. Saturé par du carbonate sodique, il donne encore un peu de la matière huileuse, et il brunit. Par l'évaporation, la liqueur donne des cristaux de chlorure sodique, et d'un autre sel à acide combustible. Ce dernier sel ne s'obtient que difficilement exempt de chlorure sodique ; mais en le dissolvant, et mêlant la solution, par petites portions successives, avec du nitrate argentique, on peut d'abord précipiter le chlorure argentique, puis, après la précipitation de celui-ci, séparer du sel argentique l'acide combustible. Cet acide est blanc ; il ne supporte ni la chaleur, ni la lumière, sans se décomposer. On le presse fortement, et on le dessèche dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. D'après l'analyse qui en a été faite, le sel argentique est composé de $\dot{A}g + C^4 H^4 O^3$. C'est la composition du succinate argentique ; mais ni le sel argentique, ni le sel sodique, n'ont les propriétés du succinate ; l'acide en question est donc isomère avec l'acide succinique. Il prend évidemment naissance lorsque, dans l'espèce d'acide chloroxalique mentionné, le chlore s'échange contre un nombre égal d'équivalents d'hydrogène ; c'est peut-être de l'acide élayl-oxalique, et on pourrait le représenter par $\cancel{C}H^2 + \ddot{C}$.

Mais ce n'est pas là le seul acide nouveau qui soit contenu dans la liqueur, après la séparation du sel sodique. En continuant à évaporer l'eau mère, on obtient une poudre nacrée, qui est un sel sodique non encore examiné.

Dans la cornue, d'où ces acides ont été distillés, il reste une liqueur brune, contenant du chlorure sodique ainsi que du surcitrate sodique, et un de ces acides d'humus qui se produisent souvent par la destruction des acides végétaux : il s'y trouve en partie uni à de la soude, en partie sous forme de précipité dans la liqueur.

2. Action du *brôme*. *Cahours* a examiné la transformation

que le citrate alcalin éprouve par l'action du brôme. L'action est plus prompte, et n'exige pas beaucoup de brôme. En introduisant du brôme dans une solution de citrate sodique, on obtient un dégagement de gaz acide carbonique et un composé de brôme, qui ne tarde pas à se séparer sous forme de beaux cristaux prismatiques, fusibles à + 75°, et qui, à une température plus élevée, se décomposent en partie ou se subliment. La composition empirique, en réduisant les éléments au nombre le moins élevé d'équivalents, est $= C^6 H^2 Br^{10} O^4$; et la composition rationnelle se révèle quand on dissout ce corps dans de l'alcool, et qu'on traite la solution par l'hydrate potassique, dont il faut 4 atomes pour former 1 atome de perbromure formylique, précipitable par l'eau, puis 2 atomes de bromure potassique et 2 atomes d'oxalate potassique. Ceci s'accorde avec la composition rationnelle : $2(\cancel{C}r\,\cancel{B}r^3 + 2\ddot{\cancel{C}}) + 3\cancel{C}\cancel{H}\cancel{B}r^3$, c'est-à-dire, 2 atomes d'oxal-biaci-bromide avec 3 atomes de bromure formylique. Ce dernier se sépare par l'action de la potasse, et le biaci-bromide se change en acide oxalique et en bromure potassique. La formule rationnelle exprime le triple du nombre des atomes élémentaires, contenu dans la formule empirique.

3. Action de l'*acide sulfurique*. En jetant de l'acide citrique effleuri, par petites portions, dans de l'acide sulfurique concentré, on voit que les premières parties se dissolvent d'abord sans altération sensible, et que celles qu'on ajoute ensuite se divisent dans l'acide. Mais peu à peu il se manifeste un dégagement de gaz, sans que la température du mélange s'élève. Le gaz qui se dégage est, d'après les expériences de *Robiquet*, de l'oxyde carbonique, exempt d'acide carbonique. L'acide se réduit peu à peu en un liquide incolore; mais le dégagement de gaz continue pendant quelques heures, lentement et d'une manière peu violente. Il est assez rapide entre + 40° et + 50°. Au-dessus de + 50°, le gaz est mêlé d'acide carbonique, et, suivant *Robiquet*, l'acide citrique perd ainsi 53 à 55 pour cent de son poids. Le liquide, chauffé à + 100°, est rougeâtre, et exhale, par le mélange avec l'eau, l'odeur de l'acétone. Par la saturation avec le carbonate sodique, il se précipite un corps brun, résineux, soluble dans l'alcool. La liqueur, soumise à l'évaporation, dépose d'abord du sulfate sodique, et laisse une eau mère qui ne donne plus de cristaux, et renferme un sel sodique formé par un acide sulfurique copulé.

En traitant ce sel par l'eau, et précipitant la solution par l'acétate plombique, on obtient le sel plombique, qui, décomposé par le sulfide hydrique, donne l'acide, mais sans qu'il puisse être cristallisé. Il donne, avec la potasse et la soude, des sels très-solubles, non cristallisables, et il ne précipite pas les sels de baryte et de strontiane. Cet acide n'a pas été examiné de plus près par *Robiquet.*

Les transformations d'un acide, opérées par des réactifs, donnent souvent des indices pour la composition rationnelle de cet acide. L'acide citrique serait-il l'oxyde d'un radical composé, sans copule? Il n'est guère admissible que ce soit un oxyde à 4 atomes d'oxygène. Les réactions du chlore produisent des acides oxaliques. Est-ce de l'acide élayl-oxyd-oxalique (*Elayl-oxyd-oxalsäure*) $= C^2 H^4 O + \dddot{C}$? et la première action de l'acide sulfurique consiste-t-elle, pendant qu'il se forme du gaz oxyde carbonique, à détruire l'acide oxalique et à s'approprier la copule? Ces questions méritent d'être examinées pour recevoir une solution possible.

4. L'*acide nitrique* étendu n'agit pas même à la température de l'ébullition sur l'acide citrique. On a proposé de le décolorer par l'acide nitrique faible bouillant; mais il y reste toujours les produits de décomposition de la matière colorante, qui souillent ainsi l'acide. L'acide nitrique concentré décompose l'acide citrique à chaud, et donne naissance à de l'acide oxalique.

5. Action des *oxydes métalliques.* L'acide citrique en dissolution est détruit par le chlorure aurique, pendant que de l'or se réduit. Il est de même décomposé par une digestion avec le suroxyde manganique : il se dégage du gaz acide carbonique ayant l'odeur de l'acide acétique.

6. Par la fusion avec l'*hydrate potassique* en excès, l'acide citrique se change en acides carbonique et oxalique, qui se combinent avec la potasse.

7. Action d'une *température élevée.* J'ai déjà dit que l'acide citrique, porté à une température élevée, se transforme en 1 atome d'acide aconitique et 2 atomes d'acide citrique; et celui-ci, étant uni à une base pour former un sel à l'état solide, redevient acide citrique par l'addition de l'eau. Mais il en est autrement de l'acide fondu, hydraté. Quand on chauffe celui-ci au point de brunir, tout en conservant sa transparence après le refroidissement, et

qu'on le dissout ensuite dans l'eau, on obtient le même acide, non cristallisable, que donne le sel argentique susmentionné, quand on le traite par de l'alcool anhydre et du gaz acide chlorhydrique.

Dans cette action il n'y a qu'une certaine partie, probablement le tiers seulement de l'acide, qui se change en acide aconitique; celui-ci se maintient encore à une température assez élevée, tandis que l'acide citrique se change dans d'autres produits. Cette circonstance est remarquable, et semble démontrer que la formation de l'acide aconitique est précisément déterminée par la tendance qu'il a à former l'acide double. A l'article Acide aconitique, nous reviendrons sur la décomposition ultérieure de l'acide citrique par la distillation sèche.

L'acide citrique sert à plusieurs usages. En médecine, il est employé, ainsi que le citrate potassique, comme remède interne. On en fait une boisson rafraîchissante en mêlant ensemble des quantités pesées d'acide citrique et de bicarbonate sodique dans un verre à boire, et y versant de l'eau qu'on agite rapidement, et qu'on boit pendant l'effervescence. On s'en sert aussi dans la teinture pour fixer certaines nuances claires; et, dans ce cas, on ne saurait le remplacer par d'autres acides moins chers.

ACIDE ACONITIQUE (*Acidum aconiticum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1820, par *Peschier*, dans l'extrait de l'*aconitum napellus;* de là son nom d'acide aconitique. En 1829, *Bennerstreidt* le trouva combiné avec la chaux dans le suc exprimé de l'*aconitum stœrkianum;* il l'étudia plus exactement que ne l'avait fait *Peschier*, et fit réellement voir que c'était un acide particulier. En 1828, *Braconnot* découvrit dans plusieurs espèces d'*equisetum*, par exemple, dans l'*equisetum hiemale* et l'*E. limosum*, un acide particulier, auquel il donna le nom d'*acide équisétique*. Cet acide fut ensuite analysé par *Regnault :* sa composition fut trouvée identique avec celle de l'un des acides qu'on obtient par la distillation sèche de l'acide malique. Ce chimiste en conclut d'abord que c'était réellement l'un de ces acides; mais, plus tard, il le reconnut pour de l'acide aconitique qui a la même com-

(1) Voyez *Sur l'acide aconitique*, par L. A. Buchner jeune. (Repertorium für die Pharmacie, t. XIII, 145 - 163.)

(*Note du traducteur.*)

position. En 1834, *Dahlstroem* examina, dans mon laboratoire, l'acide aconitique extrait de l'*aconitum napellus*. A la même époque, je m'occupais des transformations que l'acide citrique éprouve par l'action de la chaleur; et, trouvant une grande analogie entre le nouvel acide que donne l'acide citrique et entre l'acide aconitique que *Dahlstroem* étudiait, je l'engageai à comparer l'un à l'autre. Il résulta de cette comparaison que l'acide provenant de l'acide citrique est, tant par ses propriétés que par sa composition, identique avec l'acide aconitique naturel. Cet acide devint ensuite l'objet de nouvelles recherches de la part de *Buchner* jeune.

L'acide aconitique existe dans toutes les espèces d'*aconitum*; il y existe en quantité considérable, uni à de la chaux, et, en plus faibles proportions, à de la potasse. On exprime le suc de ces plantes, et on l'évapore, avec les précautions ordinaires, au bain-marie, jusqu'à faible consistance d'extrait, où l'aconitate calcique cristallise au bout de quelque temps. Une fois séparé, ce sel se dissout difficilement dans l'eau. Quand la cristallisation est achevée, on en laisse égoutter l'extrait. Le sel qui s'est déposé est si peu soluble dans l'eau froide, qu'on peut enlever le résidu extractiforme en le lavant d'abord à l'eau, puis à l'alcool. On dissout ensuite l'aconitate calcique dans de l'acide nitrique très-étendu, filtrant la liqueur et précipitant par l'acétate plombique. On lave bien l'aconitate plombique ainsi séparé, et on le décompose encore humide par une solution aqueuse de sulfide hydrique: l'acide aconitique reste en dissolution dans l'eau. On filtre la liqueur, on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité; on réduit la masse sèche en poudre, et on la traite par l'éther, qui laisse non dissous un peu d'aconitate et de phosphate calcique qui s'étaient précipités avec le sel plombique, et avaient été dissous par l'acide libre. Le reste, non dissous par l'éther, peut ensuite servir à la préparation de nouvelles quantités d'acide aconitique. Pour éviter que le sel calcique se précipite en même temps, on a proposé de le décomposer par du carbonate alcalin, et de précipiter l'acide aconitique par l'acétate plombique, après avoir auparavant saturé l'excès de carbonate alcalin par de l'acide acétique.

Dans les espèces d'*equisetum*, l'acide aconitique se trouve en grande partie saturé par la chaux, et, en petite quantité, par de la potasse. C'est surtout à l'époque de la floraison que ces plantes

sont riches en acide aconitique. On écrase les plantes de manière à les réduire en une pâte qu'on presse fortement. On chauffe le suc exprimé pour en coaguler l'albumine; on le filtre, on le sature incomplétement par la potasse, et on le précipite d'abord par l'acétate barytique, qui sépare du sulfate et du phosphate barytiques; puis on traite le liquide par l'acétate plombique. On traite le précipité plombique de la manière indiquée.

Artificiellement, mais avec beaucoup plus de frais, on prépare l'acide aconitique en décomposant l'acide citrique à chaud. *Crasso* prescrit de chauffer l'acide citrique dans une cornue, à la flamme de l'alcool, jusqu'à ce que des vapeurs blanches se montrent dans le récipient, et d'arrêter l'opération dès que ces vapeurs cessent de se manifester. J'ai fait cette opération dans une capsule non couverte, sur un bain de sable, en agitant uniformément la masse jusqu'à ce que le résidu ait acquis une saveur acidule, mais très-amère. La masse restante fut réduite en poudre et traitée par l'éther, qui dissout l'acide aconitique en laissant un corps amer extractiforme, ainsi que de l'acide citrique non décomposé. Le corps amer est déliquescent, et on n'en peut séparer qu'une petite quantité d'acide aconitique par la cristallisation. Au reste, on peut préparer l'acide aconitique sans une grande perte d'acide citrique, en décomposant le sel argentique, transformé, d'après la méthode décrite, par de l'acide chlorhydrique dans de l'alcool anhydre; on enlève l'excès d'acide par l'addition d'une nouvelle quantité de sel argentique, et, après la distillation de l'alcool, on le sature par le carbonate sodique; puis on sépare la plus grande partie du citrate sodique par la cristallisation, et on précipite ce qui reste dans l'eau mère qui contient l'aconitate en dissolution, et on l'en retire d'après le procédé décrit. Le citrate sodique, précipité de nouveau par le nitrate argentique, fournit la matière à la transformation de nouvelles portions d'acide citrique en acide aconitique. Le citrate sodique, chauffé à + 190°, peut, par l'ébullition avec de l'alcool de 0,83 densité, donner une petite quantité d'aconitate sodique; mais la plus grande partie est ramenée à l'état de citrate.

L'acide aconitique, dissous dans de l'éther dont on a chassé la plus grande partie par la distillation, dépose, par l'évaporation spontanée, des cristaux irréguliers; mais la grande quantité de ces cristaux se forme sur les bords du liquide. Il cristallise aussi dans

l'eau, sous forme de grains ou de mamelons et d'arborescences. Il est incolore, inodore, non volatil, et d'une saveur agréable, franchement acide. Il est très-soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther. Il renferme de l'eau basique, et on ne le connaît pas à l'état anhydre. A + 130°, il commence à se colorer; à + 140°, il fond; à + 160°, il entre en ébullition et se décompose. En interrompant l'opération, on trouve que la portion non détruite a conservé la nature de l'acide aconitique, tandis que la portion détruite a, comme l'acide citrique, donné naissance à un corps acerbe, extractiforme.

A l'état anhydre, c'est-à-dire, tel qu'il existe dans les bases, l'acide aconitique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	49,021
Hydrogène.....	2	2,036
Oxygène.....	3	48,943

Poids atomique : 619,96 $= C^4 H^2 O^3 = \overline{A}cn$.

L'acide cristallisé est $= \dot{H} + \overline{A}cn$, et son poids atomique $= 725,44$. Il renferme 15,505 pour cent d'eau. La composition en centièmes de l'acide aconitique est la même que celle de l'acide citrique anhydre; et il sera parlé plus loin de deux autres acides (acides fumarique et mafurique), qui ont aussi la composition de l'acide aconitique. Nous resterons probablement longtemps dans l'incertitude relativement à la composition rationnelle de ces acides.

Aconitates. Ces sels ont été étudiés par *Buchner* le jeune. L'acide aconitique a conservé un peu la tendance de l'acide citrique à former des sursels. Les aconitates solubles donnent, avec les solutions d'acétate plombique et de nitrate argentique, des précipités blancs, floconneux. Ces précipités ne deviennent cristallins ni par un séjour prolongé dans la liqueur, ni par l'ébullition; c'est ce qui les fait facilement distinguer des acides isomères, qui donnent alors des précipités cristallins. Au reste, on n'a pas encore découvert de réaction spécifique qui fasse exactement reconnaître les aconitates.

L'*aconitate potassique*, $\dot{K}\,\bar{A}cn$, se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse qui n'a pas une saveur saline agréable.

L'*aconitate sodique*, $\dot{N}a\,\bar{A}cn$, ne prend que difficilement l'état d'une croûte saline, irrégulière; il est très-soluble dans l'eau, et se dissout aussi dans l'alcool.

Aconitates ammoniques. a. L'*aconitate neutre*, $\dot{A}m\,\bar{A}cn$, évaporé dans le vide au-dessus du chlorure calcique, présente l'aspect d'une masse gommeuse. *b.* Le *biaconitate*, $\dot{A}m\,\bar{A}cn + \dot{H}\,\bar{A}cn$, s'obtient en combinant le sel neutre avec 1 atome d'acide. Il cristallise en petits prismes mamelonnés, doués d'une saveur aigrelette très-agréable.

L'*aconitate barytique*, $\dot{B}a\,\bar{A}cn$, se précipite par voie de double décomposition, sous forme demi-gélatineuse, et ne devient grenu ni par un séjour prolongé dans la liqueur, ni par l'ébullition. Il est donc difficile à laver, et ne se décompose pas par un lavage prolongé. Par la dessiccation, il se réduit en une masse fendillée, et prend l'aspect de l'argile hydratée. Il renferme 2 atomes ou 12,55 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 110°. Ainsi déshydraté, il supporte une température de + 200° sans s'altérer. Il est très-peu soluble dans l'eau. Uni à une plus forte proportion d'acide aconitique, il donne un sursel soluble, qui n'a pas été l'objet de recherches particulières.

Aconitate calcique, $\dot{C}a\,\bar{A}cn$. Il ne se précipite pas quand on mêle de l'aconitate avec du chlorure calcique. Mais en évaporant le mélange à une douce chaleur, le sel cristallise en prismes transparents, très-peu solubles dans l'eau. En dissolvant du carbonate calcique jusqu'à saturation dans une solution un peu étendue d'acide aconitique, on obtient l'aconitate calcique à l'état soluble; ce sel devient moins soluble quand on l'obtient ensuite par l'évaporation de la liqueur. Ce changement a lieu pour beaucoup d'autres sels, et il explique pourquoi tant de sels peu solubles peuvent se trouver dissous dans les sucs des plantes, et qu'une fois déposés, ils ne s'y redissolvent plus. On n'a pas examiné la proportion d'eau contenue dans l'aconitate calcique.

L'*aconitate magnésique*, $\dot{M}g\,\bar{A}cn$, est très-soluble; il n'a pas été examiné autrement. Il existe abondamment dans l'*equisetum hiemale*.

L'*aconitate zincique*, $\dot{Z}n\,\bar{A}cn$, est très-soluble dans l'eau. On ne l'a pas encore examiné.

L'*aconitate ferrique* forme, par voie de double décomposition, un précipité rouge rouillé.

Aconitate plombique, $\dot{P}b\,\bar{A}cn$. Il se précipite sous forme de flocons blancs, qui, par l'échauffement de la liqueur, ne deviennent ni grenus ni cristallins ; le précipité ne se tasse que davantage. Le sel desséché est blanc, pulvérulent, et contient 1 atome ou 5,326 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 140°.

Aconitate cuivrique, $\dot{C}u\,\bar{A}cn$. On l'obtient en saturant à une douce chaleur l'acide aconitique par du carbonate cuivrique : par l'évaporation à une faible chaleur, il donne une croûte saline, irrégulière, vert-bleuâtre, à l'état peu soluble. Quand on fait bouillir la solution avec de l'oxyde cuivrique en excès, une partie de celui-ci passe à l'état d'oxyde cuivreux ; la solution conserve sa couleur verte. On n'a pas examiné le changement que l'acide éprouve par là.

L'*aconitate mercureux*, $\dot{H}g\,\bar{A}cn$, forme un précipité blanc, granuleux.

L'*aconitate mercurique*, $\dot{H}g\,\bar{A}cn$, ne se précipite pas, ou en petite quantité, quand on mêle une solution de chlorure mercurique par de l'aconitate sodique. Mais, en traitant à une douce chaleur l'oxyde mercurique par l'acide aconitique jusqu'à saturation, on obtient le sel sous forme d'une poudre blanche, insoluble. Il devient gris par une ébullition prolongée dans l'eau.

Aconitate argentique, $\dot{A}g\,\bar{A}cn$. Il se précipite en traitant le nitrate argentique, non par l'acide aconitique, mais par l'aconitate potassique. Il est blanc, pulvérulent, et ne devient pas cristallin. Il supporte une température de + 148 à 150° sans s'altérer ; chauffé au delà, il se décompose avec explosion, en répandant des vapeurs brunâtres. L'aconitate argentique est insoluble dans l'eau ; il noircit facilement à la lumière, et se décompose par l'ébullition dans l'eau : de l'argent est réduit sans dégagement de gaz, et il se produit un autre sel argentique peu soluble dans l'eau ; son acide, qui paraît être encore inconnu, peut être séparé par le sulfide hydrique. Suivant *Buchner*, ce n'est ni de l'acide aconitique, ni de l'acide tartrique ou oxalique.

On n'a pas encore étudié les *transformations de l'acide aconitique.*

Acide itaconique (*Acidum itaconicum*) (1).

Lassaigne découvrit, en 1820, que l'acide citrique, soumis à la distillation sèche, produit un acide pyrogéné, auquel il donna le nom d'*acide pyrocitrique.* Quelques années après, *Baup* montra que cet acide se compose de deux acides isomères, dont il appelle l'un *acide citricique*, et l'autre *acide citribique.* L'acide aconitique, qui fut découvert à peu près à la même époque, aurait dû recevoir le nom d'*acide citrique*, d'après la nomenclature fondée sur l'intercalation des consonnes *b*, *c* et *d*. *Robiquet* confirma les données de *Baup*. *Crasso* approfondit enfin l'histoire de ces acides d'une manière plus complète; il appela l'acide citricique de *Baup*, *acide itaconique*, et l'acide citribique, *acide citraconique*, se fondant sur ce que ces acides s'obtiennent aussi par la distillation sèche de l'acide aconitique.

Robiquet a surtout étudié exactement les phénomènes qui se passent dans la distillation sèche de l'acide citrique effleuri. Chauffé avec précaution dans une cornue, cet acide fond à + 150°; il passe d'abord de l'eau dans le récipient; puis, quand l'acide arrive à l'ébullition, il se dégage un mélange de gaz acide carbonique et d'oxyde carbonique, entraînant un liquide volatil qui fut, par des expériences précises, reconnu pour de l'acétone, liquide spiritueux qui s'obtient par la distillation sèche des acétates. En même temps, il passe un liquide qui contient un peu

(1) Voyez *Observations sur un nouvel acide produit en distillant l'acide citrique*, par L. H. Lassaigne (Annales de chimie et de physique, t. XXI, p. 100-106.)

Sur la composition de l'acide pyronitique, par Dumas (Annales de chimie et physique, t. LII, p. 295 - 303.)

Sur un nouvel acide citrique pyrogéné, etc., par S. Baup. (Annales de chimie et physique, t. LXI, p. 182 - 193.)

De l'action de la chaleur sur l'acide citrique, par Robiquet. (Annales de chimie et physique, t. LXV, p. 68 - 86.)

Action de la chaleur sur le citrate sodique, etc., par Berzelius. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1839, n° 10, p. 352.)

Sur l'état de l'acide citrique à une température élevée, et les produits qui en résultent, par L. Crasso. (Annalen der Chemie, v. Liebig et Woehler, t. XXXIV, p. 53 - 84.)

(*Note du traducteur.*)

d'acétone; des cristaux commencent à se montrer au col de la cornue; ils se dissolvent peu à peu dans l'eau qui a passé à la distillation; ils forment ainsi, dans le récipient, une solution acide, limpide, incolore. Pendant cette opération, le point d'ébullition s'élève à + 175°. Puis viennent des gouttes d'un corps incolore, oléagineux, qui cristallise en partie et se dissout en partie dans le liquide du récipient. A + 195°, le même corps oléagineux passe, mais accompagné d'un peu de liquide aqueux. A + 210°, on ne voit paraître que le corps oléagineux; et, en changeant de récipient, on peut le recueillir isolément. A + 240°, il devient jaune de succin, puis de plus en plus foncé, jusqu'à ce qu'il offre un aspect verdâtre. A + 270°, le résidu commence à se gonfler dans la cornue, pendant qu'on remarque des stries incolores au col de la cornue. On possède alors tout ce que la distillation sèche peut donner. Le résidu de la cornue est, après le refroidissement, une masse épaisse, d'un rouge hyacinthe foncé, transparente, qui, chauffée davantage, donne naissance à des produits tout différents, tels que des huiles empyreumatiques d'un brun de plus en plus foncé, et enfin une matière cireuse, jaune, pendant qu'il reste du charbon dans la cornue. En distillant l'acide à une température graduellement élevée, on obtient un faible résidu de charbon dans la cornue; mais le produit de distillation est mêlé de beaucoup de produits empyreumatiques et de peu d'acides.

Le liquide qui a passé à la distillation est une dissolution d'acide itaconique dans l'eau, et le corps oléagineux est un mélange d'acides itaconique et citraconique anhydres : il se dissout dans l'eau et en absorbe une partie, pour donner de l'acide hydraté cristallisé.

Crasso a prescrit de n'employer, dans cette distillation, que tout au plus 80 grammes d'acide citrique, de placer la cornue dans l'ouverture arrondie d'une plaque de fer-blanc, de manière qu'on ne voie dépasser que la partie de la cornue contenant l'acide fondu, et de pousser ensuite la distillation au feu libre, mais modéré, d'une lampe d'alcool à mèche cylindrique. *Crasso* croit que l'acide citrique, ou l'acide aconitique qui en dérive, donne d'abord naissance à de l'acide itaconique, qui se condense, reflue vers la matière contenue dans la cornue, et passe, par la nouvelle distillation, à l'état d'acide citraconique. On empêche, par cette ma-

nœuvre, que l'acide itaconique, adhérant aux parois du vase, ne devienne assez liquide pour retomber : il se volatilise, entraîné par les vapeurs chaudes. Dès que ces vapeurs prennent, dans le col de la cornue, une teinte jaune, on arrête immédiatement la distillation. Il faut bien refroidir le récipient, et le munir d'un tube à dégagement de gaz.

Pour avoir les acides anhydres, on change de récipient lorsqu'il ne se condense plus de liquide dans le col de la cornue ; on recueille ensuite l'acide oléagineux dans le nouveau récipient, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien à la distillation. Dès qu'il commence à prendre une teinte jaunâtre, on applique de nouveau le premier récipient, et on recueille l'acide jaune dans la liqueur.

L'acide oléagineux est, comme nous venons de le dire, un mélange d'acide itaconique et citraconique, dont on ne saurait isoler le premier sans lui faire perdre la forme liquide ; car, par la rectification, tout passe à l'état d'acide citraconique. Il a une saveur brûlante, fortement acide, et, d'après *Robiquet*, 1,2426. Le poids spécifique de l'acide coloré, qui passe ensuite, s'élève à 1,30. Il s'empare de l'humidité de l'air, se change en acide hydraté, et cristallise. Il tombe au fond de l'eau, se dissout peu à peu, et, après la saturation de la liqueur, le reste se change en cristaux d'acide itaconique : l'acide citraconique, plus soluble, reste en dissolution. Chauffé dans six parties d'eau, il se dissout parfaitement, et la solution se prend presque aussitôt, par le refroidissement, en une masse de cristaux, qu'on obtient plus gros et plus réguliers par un refroidissement prolongé. On en obtient une plus grande quantité par le refroidissement de l'eau mère.

On chauffe le mélange de liqueur acide et de cristaux dans le récipient, de manière que ces derniers s'y dissolvent. On y ajoute, en cas de besoin, une plus grande quantité d'eau pour dissoudre les cristaux. Par le refroidissement, l'acide itaconique cristallise, et on en obtient davantage par l'évaporation. Enfin on met la liqueur dans l'appareil de dessiccation ; et quand il ne se forme plus de cristaux, on en décante l'eau mère. Celle-ci renferme l'acide citraconique. Les cristaux sont d'ordinaire colorés, et doivent être purifiés par deux ou trois cristallisations répétées, le mieux avec l'alcool, qui les rend le plus facilement incolores. Pour obtenir l'acide itaconique en cristaux réguliers, il faut le faire cristalliser dans l'eau.

L'acide itaconique hydraté cristallise, suivant *Baup*, en octaèdres à base rhomboïdale, dont les faces font, avec la base, des angles de 136°,20′, et sont inclinées entre elles sous des angles de 124° et 73°,15. La forme primitive est un prisme rhomboïde. Les cristaux ont le clivage facile, et on peut les diviser en lames dans le sens du petit diamètre de la base. Quelquefois il y a un clivage, moins net, parallèle au grand diamètre de la base. Les arêtes et les angles sont souvent remplacés par des facettes. L'acide itaconique est inodore, et sa saveur est fortement acide.

L'acide hydraté ne perd pas son eau à + 120°; à + 160°, il fond en un liquide incolore. Au delà de cette température, il forme une vapeur blanche qui se dépose en aiguilles fines, et devient cristalline par le refroidissement. Mais on n'a pas encore examiné si l'acide anhydre et non volatilisé conserve la nature de l'acide itaconique, qu'on peut ainsi obtenir pur et anhydre, ce qu'on n'avait pas encore réussi à faire.

L'acide cristallisé se dissout à + 10° dans 17 parties d'eau, et à + 20° dans 12 parties; la solubilité augmente à mesure qu'on chauffe la liqueur. A + 15°, il se dissout dans 4 parties d'alcool de 0,88. Il se dissout aussi dans l'éther.

L'acide itaconique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	5	53,614
Hydrogène.	4	3,563
Oxygène..	3	42,823

Poids atomique : = 700,56. $C^5 H^4 P^3 = \bar{I}t$. L'acide hydraté est $= \dot{H} + \bar{I}t$; poids atomique : = 813,04; il contient 13,835 pour cent d'eau.

En considérant que l'acide itaconique dérive de l'acide citrique, on trouve qu'il renferme le même nombre d'atomes d'eau, mais 1 atome de carbone de plus que l'acide citrique ; il faut donc plus de 1 atome d'acide citrique pour former 1 atome d'acide itaconique, qui contient 3 atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène, et 5 atomes d'oxygène de moins que 2 atomes d'acide citrique. Ceux-ci peuvent être copulés avec 3 atomes d'oxyde carbonique et 2 atomes d'eau. Nous avons, du reste, vu que l'acide

citrique donne du gaz oxyde carbonique par la distillation sèche.

L'acide aconitique est de l'acide citrique, auquel on a enlevé 1 atome d'eau. Deux atomes d'acide aconitique donnent alors naissance à 1 atome d'acide itaconique et à 3 atomes d'oxyde carbonique sans eau. Mais comme l'acide citrique ne produit pas plus d'acide aconitique que n'en admet la formule $2\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{i} + \overline{\mathrm{A}}\mathrm{cn}$, il faut que la plus grande partie de l'acide itaconique provienne directement de l'acide citrique. Peut-être l'acide itaconique provient-il de 1 atome d'acide aconitique et 1 atome d'acide citrique, pendant que le second atome d'acide citrique dans cette formule détermine la formation du résidu brun, d'où naissent ensuite les huiles empyreumatiques, l'acétone et le résidu charbonneux. En comparant la distillation de l'acide citrique avec la distillation sèche de l'acide malique isomère, qui ne laisse presque pas de résidu, on ne peut admettre comme probable que la formation de $2\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{i} + \overline{\mathrm{A}}\mathrm{cn}$ modifie essentiellement la décomposition de l'acide citrique par la chaleur.

Itaconates. L'acide itaconique donne des sels neutres et quelques sursels. On n'en a pas encore examiné les soussels. On regarde comme un caractère distinctif de l'acide itaconique, de colorer en rouge les dissolutions de sels ferriques, comme le fait l'acide aconitique.

Itaconates potassiques. a. L'*itaconate neutre*, $\dot{\mathrm{K}}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t}$, ne cristallise pas; il est déliquescent après la dessiccation à l'air. Il ne se dissout point dans l'alcool. *b.* Le biitaconate, $\dot{\mathrm{K}}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t} + \dot{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t} + \dot{\mathrm{H}}$, est un sel très-soluble, qui cristallise en petites lames brillantes. L'atome d'eau de cristallisation s'en va à + 100°.

Itaconates sodiques. a. L'itaconate neutre, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t}$, est déliquescent comme le sel potassique. *b.* Le *biitaconate*, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t} + \dot{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t}$, cristallise en longs cristaux, opaques, filiformes. On n'a pas examiné s'il renferme de l'eau de cristallisation.

Itaconates ammoniques. a. L'*itaconate neutre*, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t}$, est déliquescent comme les sels précédents; mais il perd facilement de l'ammoniaque par l'évaporation, et passe à l'état de *b*, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t} + \dot{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{I}}\mathrm{t}$, qu'on peut obtenir cristallisé sous deux formes différentes. A + 20°, il donne des cristaux en tables ou prismes transpa-

rents, sans eau de cristallisation; il n'y a que l'eau basique dans l'un des atomes de l'acide. Il ne s'altère pas à l'air, et, à + 12°, il n'exige que 1 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau pour se dissoudre. Lorsque la cristallisation s'effectue à une température beaucoup moins élevée, le sel forme des aiguilles acuminées, contenant 2 atomes ou 10,9 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en va à l'air par l'efflorescence.

Itaconates barytiques. a. L'*itaconate neutre* cristallise, par l'évaporation spontanée, en aiguilles excessivement fines, groupées en étoiles. Par l'évaporation à l'aide de la chaleur, on ne l'obtient que sous forme d'une croûte cristalline. Il contient 1 atome ou 6,4 pour cent d'eau. *b.* Le *biitaconate*, $\dot{Ba}\,\overline{It} + \dot{H}\,\overline{It}$, cristallise, par l'évaporation spontanée, en tables rhomboïdales qui ne s'altèrent pas à l'air.

Itaconates strontiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{Sr}\,\overline{It}$, ressemble au sel barytique, et contient 1 atome ou 7,7 pour cent d'eau. *b.* Le *biitaconate*, $\dot{Sr}\,\overline{It} + \dot{H}\,\overline{It}$, se prend en cristaux lamellaires très-solubles.

Itaconates calciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{Ca}\,\overline{It}$, cristallise en petits prismes, qui renferment 1 atome ou 9,677 pour cent d'eau. A + 80°, il exige 45 parties d'eau pour se dissoudre. *b.* Le *bisel*, $\dot{Ca}\,\overline{It} + \dot{H}\,\overline{It}$, cristallise en lames qui renferment 1 atome ou 3,39 pour cent d'eau de cristallisation, et qui exigent 13 à 14 parties d'eau à + 18° pour se dissoudre.

Itaconates magnésiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{Mg}\,\overline{It}$, forme une masse gommeuse. *b.* Le *bisel*, $\dot{Mg}\,\overline{It} + \dot{H}\,\overline{It}$, cristallise en lamelles brillantes.

L'*itaconate manganeux*, $\dot{Mn}\,\overline{It}$, forme des cristaux d'un rouge pâle très-solubles.

L'*itaconate niccolique*, $\dot{Ni}\,\overline{It}$, forme une poudre brune verdâtre peu soluble.

L'*itaconate plombique*, $\dot{Pb}\,\overline{It}$, se précipite quand on traite les solutions plombiques par de l'acide itaconique libre; le précipité est blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans l'eau; il renferme 1 atome ou 5,085 pour cent d'eau.

L'*itaconate cuivrique*, $\dot{Cu}\,\overline{It}$, forme de petits cristaux bleu-verts, peu solubles dans l'eau.

Itaconate argentique, $\dot{A}g\,\overline{I}t$. Il se précipite quand on traite les sels argentiques, non par l'acide itaconique libre, mais par les itaconates solubles. Il est blanc, pulvérulent, anhydre, et presque complétement insoluble dans l'eau chaude. Soumis à la chaleur, il se décompose avec une faible explosion, et laisse un résidu vermiculaire tassé.

Les autres sels, ainsi que leurs transformations à l'aide des réactifs chimiques, n'ont pas encore été étudiés.

Acide citraconique (*Acidum citraconicum*).

Cet acide se forme par la distillation de l'acide précédent : les éléments de celui-ci se changent en un acide isomère, doué de propriétés différentes. C'est pour cette raison qu'il se produit déjà à côté de l'acide itaconique, pendant la distillation sèche de l'acide citrique. On l'obtient en évaporant, jusqu'à siccité, l'eau mère de l'acide itaconique, à une température qui ne dépasse pas + 80°. La masse desséchée est introduite dans une cornue, et soumise à la distillation. Elle fond à + 80°, et commence à se volatiliser en petites quantités ; puis elle entre en ébullition et abandonne son eau basique, qui, à une température de + 280°, se trouble et devient laiteuse par la présence de l'acide anhydre. Après que le point d'ébullition s'est élevé à + 212°, on change le récipient contre un autre bien sec ; l'acide citraconique distille ensuite l'acide anhydre ; et l'acide itaconique, qui pouvait y être contenu, se transforme en acide citraconique. En recueillant le tout dans un récipient, on obtient deux liquides, dont l'un, qui surnage, est une solution aqueuse saturée de l'acide citraconique, et l'autre, l'acide anhydre, qui ne prend à cette solution aucune trace d'eau. Pour être bien sûr d'obtenir l'acide anhydre, il faut le distiller une seconde fois, et ne le recueillir que lorsqu'une trace d'eau a passé à la distillation.

L'acide citraconique anhydre est un liquide incolore, très-mobile, inodore, et doué d'une saveur acide brûlante. Comme pour l'acide itaconique, son poids spécifique est de 1,247 à + 14°. Son point d'ébullition est à + 212° ; mais on peut l'évaporer complétement dans l'air à + 90°. Chauffé au delà du point d'ébullition, il se décompose en petite quantité, en laissant un résidu de charbon. Il ne se dissout pas immédiatement dans l'eau avec laquelle on

l'agite : 1 partie d'acide anhydre et 1 partie d'eau forment peu à peu une liqueur épaisse.

Exposé à l'air dans un vase à demi couvert, l'acide citraconique en attire l'humidité et donne des cristaux d'hydrate. Abandonné trop longtemps, il devient déliquescent. Les cristaux sont mis sur du papier brouillard, et desséchés à une température qui ne dépasse pas + 50°. Ce sont des prismes à quatre pans tronqués au sommet, appartenant au système bi et uni-axuel ; ils fondent, à + 80°, et peuvent, à quelques degrés au-dessus, être complétement volatilisés. Ils se dissolvent dans l'eau, dans toutes les proportions, et ils sont même solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide citraconique et son hydrate ont le même poids atomique et la même composition empirique que l'acide itaconique. Son symbole est $\overline{C}tr$. L'acide citraconique n'a pu être ramené à l'état d'acide itaconique. Nous ne comprenons pas la différence de leur composition rationnelle : peut-être sont-ce des acides copulés à des radicaux isomères, mais différents.

Citraconates. Ces sels ressemblent, sous beaucoup de rapports, aux itaconates ; ils ont la même tendance à former des sursels. On allègue, comme caractère distinctif, que les citraconates, argentique et plombique, se dissolvent dans une solution médiocrement concentrée d'acide citraconique avec laquelle on les fait bouillir, et cristallisent de nouveau par le refroidissement, ce qui n'a pas lieu pour les itaconates correspondants, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution d'acide itaconique. Cependant le moyen le plus sûr de reconnaître ces acides, c'est de les séparer par le sulfide hydrique, et d'en examiner la solubilité : l'acide itaconique est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide citraconique.

Citraconates potassiques. a. Le *citraconate neutre*, $\dot{K}\,\overline{C}tr$, est très-soluble dans l'eau, et reste, après l'évaporation, sous forme d'une poudre blanche. *b.* Le *bicitraconate*, $\dot{K}\,\overline{C}tr + \dot{H}\,\overline{C}tr$, forme des cristaux brillants lamellaires, très-solubles.

Le *citraconate sodique* est très-soluble tant à l'état *neutre* qu'à l'état de *bisel;* on ne l'obtient pas cristallisé, et, après l'évaporation de l'eau, il reste sous forme d'une poudre saline.

Citraconate ammoniacal, $\cancel{N}H^3\,\overline{C}tr^2$. On l'obtient en introduisant l'acide anhydre dans du gaz ammoniac sec, et l'y laissant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. Le produit qui se forme

a les propriétés ordinaires d'un sel ammoniacal ; il ne paraît pas être un sel ammonique à acide ammique. C'est une matière jaunâtre, transparente, fragile, mais tenace à la chaleur ; elle est déliquescente à l'air, devient acide, et se change en bicitraconate ammonique. Le sursel ammoniacal anhydre se dissout facilement dans l'alcool anhydre. On n'a pas examiné si, en ajoutant du gaz ammoniac à cette solution, on obtient un ammate ammonique.

Citraconates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{\text{A}}\text{m}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, obtenu en saturant l'acide par de l'ammoniaque caustique, ressemble au sel potassique ; il devient facilement acide quand il ne contient pas d'excès d'ammoniaque, et qu'on ne l'évapore pas dans le dessiccateur sur de l'hydrate potassique. *b.* Le *bisel*, $\dot{\text{A}}\text{m}\,\overline{\text{C}}\text{tr} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{C}}\text{tr} + \dot{\text{H}}$, s'obtient par l'évaporation à chaud du sel précédent, ou par l'addition d'un acide libre. Il cristallise en petites lames brillantes. Par une évaporation prolongée à chaud, il se prend, par le refroidissement, en une masse feuilletée.

Citraconates barytiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{\text{B}}\text{a}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, s'obtient en saturant l'acide bouillant par le carbonate barytique, et filtrant la liqueur bouillante. Par le refroidissement, le sel se précipite à l'état d'une poudre blanche, cristalline, anhydre. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude. *b.* Le *bisel*, $\dot{\text{B}}\text{a}\,\overline{\text{C}}\text{tr} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, s'obtient d'une solution de l'acide par le sel neutre à chaud. Par le refroidissement, il forme des cristaux mamelonnés, blancs, d'un éclat soyeux, qui ne perdent pas d'eau à + 100°.

Citraconates strontiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{\text{S}}\text{r}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, s'effleurit par l'évaporation, sans former des cristaux réguliers. *b.* Le *bisel*, $\dot{\text{S}}\text{r}\,\overline{\text{C}}\text{tr} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, cristallise en gros prismes, d'un éclat vitreux, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100° : les cristaux deviennent par là lactescents. A + 120°, l'acide commence à se volatiliser.

Citraconates calciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{\text{C}}\text{a}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, se réduit, par la dessiccation, en une masse saline irrégulière, qui s'effleurit fortement sur les bords. *b.* Le *bisel*, $\dot{\text{C}}\text{a}\,\overline{\text{C}}\text{tr} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{C}}\text{tr}$, cristallise en prismes, dont deux faces sont quelquefois si larges qu'elles ressemblent à des tables. Les cristaux renferment 3 atomes ou $15\frac{1}{4}$ pour cent d'eau. A + 100°, ils perdent 1 atome d'eau en

tombant en poudre; à + 120°, ils perdent aussi les deux autres atomes d'eau. A + 140°, le sel commence à se colorer et à se gonfler, pendant que de l'acide libre se volatilise.

Citraconates magnésiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{M}g\,\overline{C}tr$, est très-soluble. *b.* Le *bisel*, $\dot{M}g\,\overline{C}tr + \dot{H}\,\overline{C}tr$, est également très-soluble: il se prend par l'évaporation en une masse cristalline rayonnée.

Le *citraconate manganeux*, $\dot{M}n\,\overline{C}tr$, se dessèche en une masse blanche, poisseuse.

Le *citraconate ferrique* est rouge, et soluble dans l'eau.

Citraconates niccoliques. a. Le sel *neutre*, $\dot{N}i\,\overline{C}tr$, forme une masse verte gommeuse. *b.* Le *bisel*, $\dot{N}i\,\overline{C}tr + \dot{H}\,\overline{C}tr$, forme une croûte verte cristalline.

Le *citraconate cobaltique*, $\dot{C}o\,\overline{C}tr$, cristallise en grains rouges.

Le *citraconate stanneux*, $\dot{S}n\,\overline{C}tr$, forme un précipité blanc, très-peu soluble dans l'eau.

Citraconates plombiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{P}b\,\overline{C}tr$, se précipite quand on traite une solution d'acide citraconique par un peu d'ammoniaque, et qu'on y ajoute ensuite de l'acétate plombique: le précipité a l'aspect d'une masse blanche volumineuse. Si l'acide n'est pas préalablement saturé par de l'ammoniaque, le précipité se dissout dans une partie de l'acide libre bouillant, pendant que la partie insoluble devient granuleuse. La partie dissoute forme, par le refroidissement, un précipité blanc et volumineux. L'un et l'autre sont le même sel neutre, contenant 1 atome ou 5 pour cent d'eau.

Une solution de citraconate ammonique neutre donne, avec l'acétate plombique, un précipité volumineux et gélatineux. Celui-ci devient granuleux par l'ébullition dans la liqueur; lavé à l'eau froide et desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il forme une masse gommeuse, transparente, contenant 9 atomes ou $9\frac{3}{4}$ pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°: la masse devient alors opaque. *b.* Le *sous-sel*, $\dot{P}b\,\overline{C}tr + \dot{P}b$, s'obtient sous forme d'une poudre blanche, cristalline, anhydre, en traitant une solution de sous-acétate plombique par une solution de citraconate alcalin neutre.

Le *citraconate mercureux*, $\dot{H}g\,\overline{C}tr$, est un précipité blanc.

Le *citraconate argentique*, $\dot{A}g\,\overline{C}tr$, se précipite quand on traite

une solution de nitrate argentique par du citraconate alcalin. Le précipité est volumineux et légèrement jaunâtre. Par l'ébullition de la liqueur, il se redissout, et ne tarde pas à se déposer en longues aiguilles fines, brillantes, qui sont du citraconate neutre, anhydre. La liqueur décantée donne, par l'évaporation à une douce chaleur, de petits prismes incolores, transparents, à éclat de diamant, contenant 1 atome ou $4\frac{1}{4}$ pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100° : les cristaux deviennent alors opaques.

On n'a pas encore étudié les *transformations de l'acide citraconique.*

Acide malique (*Acidum malicum*) (1).

Cet acide fut découvert en même temps que l'acide citrique par

(1) Sources à consulter : *Sur l'acide des fruits et des baies*, par Scheele. (Journal de Crell, 1785, t. II, p. 29-303.)

Recherches sur l'acide des cerises, par Hermbstædt. (Journal de Crell, t. I, p. 426-438.)

Essai sur un sel tiré du jus de cerise, par J. Hjelm. (Annales de chimie, t. III, p. 29-46.)

Sur le sel acide (malate calcique) *d'Hermbstädt retiré des cerises*, par Scheele (Journal de Crell, 1785, t. II, p. 437-439.)

Recherches sur le suc des baies d'épine-vinette, par A. Hoffman. (Journal de Crell, 1786, t. I, p. 224-232.)

Sur la préparation et les propriétés de l'acide berbérique, par A. Hoffmann. (Journal de Crell, 1786, t. I, p. 417-423.)

Sur la nature du principe acide qu'on retire des cerises, des groseilles, des pêches, des abricots, des framboises, des mûres, des pommes, des poires, des baies d'épine-vinette et des grenades, par Lassone et Cornette. (Mémoires de l'Académie des sciences, 1786, p. 606-612.)

Recherches sur l'acide des pétioles des feuilles du rheum palmatum, par Tychsen. (Journal de Crell, 1795, t. I, p. 425-431.)

Notice sur la présence du malate de chaux dans le suc de joubarbe, par Vauquelin. (Annales de chimie, t. XXXIV, p. 129.)

Sur l'acide malique, par Bouillon-Lagrange et Vogel. (Mémoires de l'Institut, 1807.)

Recherches sur l'acide qui se trouve à l'état de liberté dans les fruits de plusieurs espèces de sumac (rhus typhinum et rhus glabrum), par Lassaigne. (Journal de chimie médicale, t. IV, p. 569-574.)

De l'acide malique dans le tartre, par Koen. (Repert. f. pharm., 1832, t. XLIII, p. 410-427.)

Sur l'acide du calice des noisettes, par Fr. Jahn. (Archiv. f. pharm., 1840, t. XXIV, p. 28-40.)

Sur les acides contenus dans les pommes de terre, par F. Ilich. (Annales de Liebig, t. LI, p. 246-250 ; 1844.)

Sur le surmalate ammoniacal, par Buchner jeune. (Repertorium für Pharm., t. LXXI, p. 302-306 ; 1840.)

Scheele, occupé alors à l'examen des sucs acides des végétaux. Il se rencontre le plus abondamment dans le suc des pommes vertes

Préparation de l'acide malique pur, par H. Wackenroder. (Archiv. de pharm., t. XXV, p. 58-61 ; 1841.)

Mémoire sur l'identité du malate acide d'althéine avec l'asparagine, et sur un acide nouveau, par A. Plisson. (Journal de pharmacie, t. XIII, p. 477-492; 1827.)

Sur quelques propriétés du surmalate calcique, par H. Wackenroder. (Archives de pharm., t. XXIV, p. 290-294 ; 1840.)

Sur la nature et les combinaisons d'un nouvel acide végétal, suivi de réflexions sur l'état dans lequel les acides peuvent avoir préalablement existé dans les végétaux, par Donovan. (Transactions philosophiques de 1815, 2e partie, p. 231.

Mémoire sur l'acide sorbique et ses diverses combinaisons, par H. Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. VI, p. 239-259.)

Expériences sur l'acide sorbique, par Vauquelin. (Annales de chimie et de physique, t. VI, p. 337-347.)

Expériences sur la nature de l'acide malique, par H. Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. VIII, p. 149-158.)

Recherches sur l'identité de l'acide sorbique avec l'acide malique, par B. Trommedorff. (Nouveau journal de pharmacie, Leipzig, t. III, p. 151-156; 1819.)

Note sur l'identité de l'acide malique avec l'acide sorbique, par Houton-Labillardière. (Annales de physique et de chimie, t. VIII, p. 214-216.)

Note sur l'acide malique, par Gay-Lussac. (Annales de chimie et de pharmacie, t. VI, p. 331-33.)

Analyse de l'acide malique, par C. Frommherz. (Journal de Schweigger, t. XLVII, p. 1-11.)

Préparation de l'acide sorbique et de l'acide malique artificiel, par A. Vogel. (Journal de Gilbert, t. LXI, p. 232-34.)

Notice sur l'acide malique, par C. Pfaff. (Journal de Schweigger, t. LXI, p. 357-359.)

Sur la composition de l'acide malique, par J. Liebig. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XX, p. 146-156.)

Préparation et composition de l'acide malique, par J. Liebig. (Annales de Liebig, t. V, p. 141-150.)

Recherches sur la nature de l'acide qui se forme pendant la maturité des fruits de corylus, acide qui réside principalement dans la cupule, par G. Leroy. (Journal de chimie médicale, t. XVII, p. 461-465.)

Sur la composition de la maléine et de l'acide paramaléique, par J. Liebig. (Annales de Liebig, t. XI, p. 276-77.)

Mémoire sur les produits de la distillation de l'acide malique, par J. Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LVI, p. 72-78.)

Mémoire sur l'identité de l'acide équisétique de M. Braconnot, avec l'acide maléique; examen de quelques maléates, par Regnault. (Annales de chimie et de physique, t. LXII, p. 208-217.)

Sur la constitution de l'acide malique, et de la transformation des malates à une température élevée, par R. Hagen. (Annales de Liebig, t. XXXVIII, p. 257-278.)

Expériences sur le nouvel acide produit par la distillation de l'acide sorbique, par L. Lassaigne. (Annales de physique et chimie, t. XI, p. 93-97.)

Sur l'acide maléique; propriétés et composition des maléates, par M. Ph. Büchner jeune. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 57-91.)

(*Note du traducteur.*)

acides, dans les baies d'épine-vinette, dans les fruits du prunellier, du sorbier, du sureau; il s'y trouve accompagné d'une très-petite quantité d'acide citrique. Il existe en même proportion que l'acide citrique dans les groseilles, les groseilles à maquereau, les fruits du cornouiller, les cerises, les airelles, les fraises et framboises. Il se trouve aussi, en compagnie avec l'acide formique, dans les fourmis, et, uni à de la chaux, dans la plupart des sucs végétaux. L'acide malique est remarquable, non-seulement en ce qu'il est le plus répandu dans le règne végétal, mais en ce qu'il est isomère avec l'acide citrique, et que, par la distillation sèche, il se change en deux autres acides, isomères tant entre eux qu'avec l'acide aconitique, mais doués de propriétés toutes différentes.

Pour obtenir l'acide malique, on sature le suc de pommes avec du carbonate potassique, on filtre la solution saturée, et on la précipite par le sucre de Saturne : l'acide malique, s'unissant à l'oxyde plombique, se précipite; puis on décompose le malate plombique par de l'acide sulfurique étendu : l'acide malique se précipite, et peut être concentré par l'évaporation. On peut aussi l'obtenir en traitant par le sucre de Saturne le suc de la joubarbe (*simpervivum tectorum*), qui contient beaucoup de malate de chaux, et décomposant le précipité par l'acide sulfurique. Le meilleur moyen d'obtenir l'acide malique pur, et en quantité suffisante, a été récemment découvert par *Donovan*. On cueille des baies de sorbier gelées, on en exprime le suc, on le fait bouillir comme à l'ordinaire, on clarifie la liqueur avec un peu d'ichthyocolle, ou mieux avec du blanc d'œufs, et on le fait digérer avec du carbonate plombique qu'on ajoute par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'écume. Il se produit ainsi du malate plombique, qui est très-peu soluble dans l'eau froide, et reste en grande partie non dissous; le peu qui s'en est dissous se dépose par le refroidissement. Le malate plombique ainsi obtenu est lavé à plusieurs reprises à l'eau froide, pour en enlever le suc qui pourrait y rester adhérent. On le fait ensuite bouillir dans de l'eau distillée, on filtre la liqueur saturée encore bouillante, et, par le refroidissement, le sel plombique cristallise en écailles blanches, nacrées. On fait bouillir la partie non dissoute dans une nouvelle quantité d'eau, et on laisse refroidir la liqueur. La première solution, où des cristaux se sont déjà formés, est ordinairement un peu jaunâtre, et on la rejette; la seconde liqueur est,

au contraire, incolore, et on l'emploie pour dissoudre de nouvelles proportions de sel encore non dissous, afin de ne pas perdre celui qui reste dans l'eau mère après chaque cristallisation.

Pour obtenir les cristaux parfaitement purs, il faut les faire cristalliser une seconde fois, et les dissoudre, à cet effet, dans l'eau bouillante. En procédant ainsi, il faut avoir soin de ne pas introduire dans l'eau bouillante une trop grande quantité de sel à la fois, car la partie non dissoute fond dans le vase, se fixe au verre, et brunit facilement par une chaleur plus forte.

Suivant *Woehler*, ce ne sont pas les baies de sorbier gelées (1), mais les baies incomplétement mûries, qui le renferment. D'après ce même chimiste, il faut chauffer jusqu'à l'ébullition le suc éclairci et étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau ; et, pendant l'ébullition, ajouter peu à peu une dissolution d'acétate plombique, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. Le précipité renferme des substances étrangères qui se précipitent en même temps que l'oxyde plombique, et le malate plombique reste en dissolution. On sépare la liqueur du précipité en la filtrant bouillante. Elle se trouble aussitôt, et dépose un sel plombique impur, pulvérulent, dont on la décante chaude. Par le refroidissement de la liqueur, le malate plombique se dépose sous forme d'aiguilles cristallines d'un blanc éclatant.

Le malate plombique, obtenu par l'une ou l'autre méthode, est réduit en poudre fine, délayé avec de l'eau, et décomposé par un courant de gaz sulfide hydrique. Il se produit du sulfure plombique, et l'acide malique, devenu libre, se dissout dans l'eau. La liqueur filtrée est amenée, par l'évaporation, à consistance sirupeuse, et l'acide cristallise.

Mais l'acide ainsi obtenu n'est nullement pur ; il renferme d'ordinaire de l'acide citrique, de l'acide tartrique, et même du tartrate calcique : ce dernier sel se dépose quelquefois en cristaux bien formés dans l'acide malique sirupeux ; car, quelque pur que soit en apparence le malate plombique, il est toujours plus ou moins souillé de citrate et de tartrate plombiques, ainsi que de tartrate calcique, qui ne sont pas tout à fait insolubles dans l'eau.

(1) Le sorbier (*sorbus aucuparia*) est un arbre très-abondant dans les pays du nord ; ses baies rouges, dont les oiseaux sont très-friands, ne sont parfaitement mûres qu'en hiver, lorsque la terre est déjà couverte de neige. C'est pourquoi l'expression de baies *gelées* est ici synonyme de baies bien mûres.

(*Note du traducteur.*)

Pour enlever ces impuretés, *Liebig* donne le précepte suivant pour préparer l'acide malique pur : On précipite le suc clarifié des baies de sorbier par de l'acétate plombique. Le précipité caséeux de malate plombique a la propriété de se changer, au bout d'environ 24 heures, en groupes de cristaux. Ceux-ci sont entourés d'un précipité floconneux gélatiniforme, qui contient la matière colorante du suc en combinaison avec l'oxyde plombique. Par le lavage à l'eau, ces flocons gélatineux sont facilement débarrassés du malate plombique cristallin pesant. Le sel ainsi obtenu, encore impur, est ensuite bouilli dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ait perdu son aspect granuleux. A la masse uniforme pultacée, contenant du sulfate plombique, de l'acide sulfurique libre, de l'acide malique, de la matière colorante, du mucus et des acides étrangers, on ajoute, par petites portions, une solution de sulfure barytique. On cesse d'ajouter ce dernier dès qu'un échantillon de liquide filtré se trouble par l'addition de l'acide sulfurique, et contient, par conséquent, de la baryte.

A ce moment, la plus grande partie du sulfate plombique, qui, à dessein, n'avait pas été séparé de la liqueur, s'est changée en sulfure plombique ; ce sulfure remplace le charbon avec lequel on avait vainement essayé de décolorer la liqueur. Le liquide acide, à peine coloré, est séparé du dépôt par la filtration, puis complétement saturé par du sulfure barytique et du carbonate barytique, et soumis à l'ébullition. Pendant la saturation avec la baryte, il se forme toujours un fort précipité grenu, qui est du tartrate ou citrate barytique. Après en avoir séparé la liqueur, qui est une dissolution de malate barytique, on obtient l'acide malique par la précipitation de la baryte, au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Une autre méthode, indiquée plus tard par *Liebig*, consiste à faire bouillir le suc clarifié des baies de sorbier dans une chaudière d'étain, et à le traiter par de petites portions successives d'hydrate calcique, jusqu'à ce que l'acide soit presque entièrement neutralisé ; autrement, il se produirait un précipité vert par la combinaison de la matière colorante des baies avec la chaux. On obtient ainsi le malate calcique en dissolution. Mais ce sel, par suite d'une ébullition prolongée, se modifie en devenant très-peu soluble dans l'eau. On fait donc bouillir la liqueur pendant quelques heures : le malate calcique se précipite sous forme d'une

poudre grenue, qu'on enlève de temps à autre avec une cuillère, et on le porte sur une toile pour le faire égoutter : le liquide est remis dans la chaudière, et on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de sel. Par le refroidissement, il s'en dépose une nouvelle quantité. On lave bien le sel calcique à l'eau froide, et on le dissout à chaud dans un mélange de 1 partie d'acide nitrique avec 10 parties d'eau, jusqu'à saturation complète. On filtre la solution encore chaude, qui, par le refroidissement, donne du bimalate calcique cristallisé. Comme les cristaux sont d'ordinaire un peu colorés, on les dissout dans l'eau bouillante pour les décolorer par une nouvelle cristallisation. On dissout ensuite le sel ainsi purifié dans l'eau bouillante, on précipite la solution par l'acétate plombique ; on lave bien le précipité, et on le décompose dans l'eau par le sulfide hydrique : on achève la décomposition à l'aide de la chaleur.

Suivant *Liebig*, on peut aussi mettre à profit la cristallisation facile du surmalate ammonique pour obtenir l'acide malique pur. A cet effet, on décompose le malate plombique impur au moyen de l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu ; on sépare, par la filtration, la liqueur acide du sulfate plombique, et on la partage en deux parties égales : on neutralise complétement l'une par de l'ammoniaque caustique ou du carbonate ammonique, et on y ajoute l'autre; enfin, on évapore le tout jusqu'à cristallisation. Bien que la liqueur soit fortement colorée en rouge, on en retire cependant des cristaux assez purs, qu'on décolore complétement par des cristallisations répétées. On les dissout dans l'eau, et on précipite la solution par de l'acétate plombique. On sépare, par filtration, le malate plombique parfaitement blanc ; on le lave bien, et on le décompose par du gaz sulfide hydrique ou de l'acide sulfurique.

D'après *Everitt*, les tiges de la rhubarbe du Pont (*rheum rhaponticum*) fournissent une matière très-riche en acide malique. Au rapport du chimiste anglais, un gallon impérial de suc exprimé de ces tiges renferme 23 onces d'acide malique, et presque 6 drachmes d'acide oxalique. On se sert des procédés indiqués pour retirer l'acide malique du suc de ces tiges.

L'acide malique n'a pu être obtenu à l'état anhydre. Évaporé à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, et desséché dans l'oxyde au-dessus de l'acide sulfurique bien bouilli, il présente

l'aspect d'une croûte de cristaux irréguliers, qui est de l'acide hydraté. Il fond à + 83°, et se décompose à une température élevée, comme je l'indiquerai plus loin. Il est extrêmement soluble dans l'eau, et déliquescent à l'air. Il est aussi très-soluble dans l'eau.

A l'état anhydre, il se compose de

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	41,420
Hydrogène.....	4	3,441
Oxygène.....	4	55,139

Poids atomique : = 725,44; formule : $C^4H^4O^4 = \overline{M}a$. L'acide cristallisé est $\dot{H}\,\overline{M}a$; son poids atomique, 837,92, et il contient 13,427 pour cent d'eau. Tout cela est comme pour l'acide citrique; mais l'acide malique ne forme pas de combinaison avec l'eau qui correspond à l'acide citrique efflorescent ou effleuri. On ignore encore le rapport qu'ont entre elles les compositions rationnelles de l'acide malique et de l'acide citrique.

Malates. Ces sels ont été avant tout étudiés par *Braconnot*, *Liebig*, et avec plus de détail par *Hagen.* L'acide malique a une grande tendance à former des sursels; il forme aussi des soussels. Le malate plombique offre le meilleur moyen de reconnaître l'acide malique et ses sels : obtenu par voie de précipitation au moyen de l'acétate plombique, il fond dans l'eau bouillante, s'y dissout en grande partie, et cristallise, par le refroidissement, en aiguilles aplaties ou longues écailles.

Malates potassiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{K}\,\overline{M}a$, est déliquescent et incristallisable. *b.* Le *bisel*, $\dot{K}\,\overline{M}a + \dot{H}\,\overline{M}a$, se prend en cristaux réguliers qui se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool.

Le *malate sodique*, aux deux degrés de saturation, ressemble au sel potassique.

Le *malate lithique*, aux deux degrés de saturation, forme un liquide sirupeux qui ne se laisse pas, par une douce chaleur, réduire à une masse saline solide.

Malates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}m\,\overline{M}a$, forme une matière saline déliquescente qui, à une douce chaleur, perd de l'am-

moniaque, et passe à l'état de *b, bisel*, $\dot{A}m\,\overline{M}a + \dot{H}\,\overline{M}a$, qu'on prépare de la manière la moins coûteuse, comme on vient de le dire, à l'aide du malate plombique impur. On évapore la solution de ce sel à une douce chaleur jusqu'à faible consistance sirupeuse, puis on la place dans un endroit frais : le sel se dépose en cristaux transparents ayant la forme du cristal de roche. Il se dissout dans 8 parties d'eau froide, et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Malate barytique, $\dot{B}a\,\overline{M}a$. On l'obtient en dissolvant le carbonate barytique dans de l'acide malique; mais l'affinité de l'acide ne suffit pas pour sa saturation complète, de manière qu'à la fin il faut saturer la liqueur exactement par de l'eau de baryte. La solution, évaporée à l'aide de la chaleur, dépose, dans l'appareil dessiccateur, des écailles cristallines, contenant 2 atomes ou $6\frac{1}{3}$ pour cent d'eau. A + 30°, ces cristaux perdent 1 atome d'eau, et 1 autre à + 100°. Par l'évaporation non interrompue de la solution au moyen de la chaleur, le sel anhydre se dépose sous forme d'une croûte cristalline grenue, lors même que le liquide renferme un excès d'acide. Par l'ébullition de la liqueur, le sel passe à l'état insoluble, et se dépose en grains anhydres. Le sel cristallisé se redissout dans l'eau froide. Le *sursel* n'a pas été encore examiné.

Malate strontique, $\dot{S}r\,\overline{M}a$. Par l'évaporation à une douce chaleur, il cristallise en masses mamelonnées, contenant, sur 2 atomes de sel, 3 atomes ou 11 centièmes d'eau. A 100°, il perd l'un des atomes d'eau, et le reste contient, pour chaque atome de sel, 1 atome ou $7\frac{2}{3}$ pour cent d'eau. On n'a pas encore examiné comment la solution de ce sel se comporte par l'ébullition. On n'a pas non plus étudié le sursel.

Malates calciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{C}a\,\overline{M}a$, s'obtient en saturant à froid une solution d'acide malique par de l'hydrate calcique. La solution filtrée dépose, par l'évaporation dans le vide ou l'appareil dessiccateur, des écailles cristallines brillantes, qui contiennent 2 atomes d'eau de cristallisation : l'un s'en va, d'après *Liebig*, à + 150°, et l'autre à + 200°. Quand on fait bouillir la liqueur, le sel se précipite anhydre et sous forme de grains pesants. Quand on ne songe pas que le sel se trouve ici dans deux modifications différentes, on doit s'étonner qu'il devienne anhydre par l'ébullition, tandis que le sel cristallisé ne perd le dernier atome d'eau

qu'à + 200°.— D'après *Hagen*, on obtient le malate calcique encore avec une autre quantité d'eau. Quand on dissout le surmalate calcique dans l'eau, qu'on neutralise la solution avec un alcali, et qu'on l'évapore ensuite à une douce chaleur, le sel calcique se dépose en cristaux compactes brillants, qui renferment, sur 2 atomes de sel, 5 atomes ou 20 $\frac{2}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation. A + 100°, l'un de ces atomes d'eau s'en va, pendant qu'il reste un sel contenant 2 atomes d'eau de cristallisation pour chaque atome de sel calcique. D'après les expériences de *Hagen*, ces deux atomes ne s'en vont qu'à + 100°.

b. Bimalate, $\dot{C}a\,\overline{M}a + \dot{H}\,\overline{M}a$. On l'obtient en dissolvant le sel neutre à une douce chaleur dans de l'acide malique ou de l'acide nitrique étendu. Il cristallise, par refroidissement, en octaèdres à base rhombe et à faces rayées transversalement; les arêtes sont, au sommet, remplacées par des facettes. La bimalate calcique renferme 6 atomes ou 24 $\frac{4}{5}$ pour cent d'eau. A + 100°, il devient demi-liquide et forme une masse poisseuse, susceptible d'être étirée en fils : il perd alors peu à peu toute son eau de cristallisation, et laisse l'atome d'eau basique.

Malates magnésiques. *a.* Le malate *neutre*, $\dot{M}g\,\overline{M}a$, s'obtient complétement neutre en dissolvant de la magnésie blanche des officines dans de l'acide malique bouillant. En évaporant la liqueur à une douce chaleur jusqu'à ce qu'il s'y forme une pellicule, le sel cristallise, par refroidissement, en cubes transparents qui renferment 5 atomes ou 36 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux perdent de l'eau et tombent en poudre; par la dessiccation à + 100°, ils laissent le sel à 1 atome ou 10 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau. Le sel cristallisé n'exige, pour se dissoudre, que 28 à 29 parties d'eau froide; il se dissout dans beaucoup moins d'eau bouillante. L'alcool s'en sépare sous forme de flocons blancs, volumineux, qui, par l'ébullition de la liqueur, deviennent pâteux, de manière qu'on peut étirer la masse en fils. Par la dessiccation à + 100°, le sel ainsi précipité devient anhydre.

b. Bimalate, $\dot{M}g\,\overline{M}a + \dot{H}\,\overline{M}a$. On l'obtient en mêlant la solution du sel neutre avec une quantité suffisante d'acide malique, et évaporant la liqueur : il se dépose en prismes aplatis à six pans, contenant trois atomes ou 14 pour cent d'eau de cristallisation, dont 2 atomes s'en vont à + 100°.

Malate aluminique, $\dddot{\text{Al}}\,\overline{\text{M}}\text{a}^3$. Il est soluble dans l'eau, et se réduit par l'évaporation en une masse gommeuse. Sa dissolution n'est précipitée ni par la potasse ni par l'ammoniaque. Quand on fait digérer la solution du sel neutre avec l'alumine en excès, il se précipite un soussel.

Malates manganeux. a. Le *malate neutre*, $\dot{\text{M}}\text{n}\,\overline{\text{M}}\text{a}$ forme une masse saline, déliquescente, gommeuse. *b.* Le *bimalate*, $\dot{\text{M}}\text{n}\,\overline{\text{M}}\text{a} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{M}}\text{a}$, se précipite, suivant *Braconnot*, lorsqu'on mêle une solution concentrée de sel neutre avec de l'acide malique; c'est une poudre grenue qui, dissoute jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, cristallise, par refroidissement, en cristaux rouge-rose. Il se dissout dans 41 parties d'eau froide.

Le *malate ferreux* n'a pas encore été examiné.

Le *malate ferrique*, tant neutre qu'acide, se dissout dans l'eau avec une couleur rouge-brun, et cette solution se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse brune, qui se dissout dans l'eau aussi bien que dans l'alcool. La solution n'est pas précipitée par la potasse caustique. En la faisant digérer avec de l'hydrate ferrique, on en sépare un soussel.

Malates zinciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{\text{Z}}\text{n}\,\overline{\text{M}}\text{a}$, s'obtient en dissolvant, jusqu'à refus, de l'oxyde zincique dans une solution malique à + 30°. La liqueur ne tarde pas à déposer de petits cristaux durs, brillants, contenant 3 atomes ou 21 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°. Si l'on sature l'acide à une température plus élevée, il se sépare, par le refroidissement, un soussel, et la liqueur filtrée laisse, par l'évaporation, déposer un sel de forme différente, mais contenant la même quantité d'eau que le sel précédent. A + 100°, ce sel ne perd que 2 atomes d'eau: il en retient 1 atome, de manière qu'on peut, conformément à l'analyse, le représenter par la formule $= 4\,\dot{\text{Z}}\text{n}\,\overline{\text{M}}\text{a} + 3\,\dot{\text{H}}$. Il est évident que ce cel se trouve dans une tout autre modification que le sel qui vient d'être mentionné.

b. Le *bimalate zincique*, $\dot{\text{Z}}\text{n}\,\overline{\text{M}}\text{a} + \dot{\text{H}}\,\overline{\text{M}}\text{a}$, s'obtient en dissolvant le sel neutre dans un excès d'acide malique, et évaporant la solution jusqu'à cristallisation. Il cristallise en octaèdres carrés transparents, et renferme 2 atomes ou 9 $\frac{4}{5}$ pour cent d'eau. Chauffé à + 100° et un peu au-dessus, il perd son eau en devenant demi-

liquide, et laissant un résidu gommeux. Il se dissout dans 23 parties d'eau froide, et est insoluble dans l'alcool.

c. Le *sousmalate zincique*, $3\dot{Z}n\,\bar{M}a + \dot{Z}n\,\dot{H} + 2\dot{H}$, se produit quand on fait longtemps bouillir une solution d'acide malique en excès, avec du carbonate zincique : la liqueur limpide se prend, par le refroidissement, en une gelée qui, étendue d'une plus grande quantité d'eau et bouillie davantage, se change en une poudre sablonneuse ; celle-ci supporte une température de + 100° sans perdre son eau. Chauffé à + 200°, il perd, selon *Hagen*, 4 atomes ou 49,1 pour cent d'eau, c'est-à-dire 1 atome d'eau de plus que le sel ne contient réellement. Il s'effectue ici une transformation semblable à celle qu'éprouvent les citrates : il reste un sel double $= 2\dot{Z}n\,\bar{M}a + \dot{Z}n^2\,C^4\,H^2\,O^3$; le sel ne se fond pas, et quand on le dissout dans un acide étendu, tout est ramené à l'état d'acide malique, comme cela arrive pour l'acide citrique.

Quand on sature du surmalate zincique avec de l'ammoniaque, il ne se précipite pas d'oxyde zincique, parce qu'il se forme un sel double soluble.

Le *malate stanneux* forme un sel soluble, gommeux.

Le *malate plombique*, $\dot{P}b\,\bar{M}a$, se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une masse blanche, volumineuse, qui, digérée à une douce chaleur dans la liqueur, cristallise peu à peu sous forme de prismes minces à quatre pans, partant d'un centre commun. Les cristaux sont incolores, transparents, et d'un éclat soyeux. Ils renferment 3 atomes d'eau, qui s'en vont à + 100°. A + 220°, le sel perd encore 1 atome d'eau, et se change en fumarate plombique qui, traité par un acide, ne rétablit plus l'acide malique. Le malate plombique est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout cependant en partie dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en écailles blanches, brillantes, oblongues. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à saturer le suc des baies de sorbier par du carbonate plombique; on lave ensuite à l'eau froide la partie non dissoute, et on la fait bouillir dans l'eau : le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. Ce sel est si fusible, qu'il s'agglomère avant que l'eau ait atteint le point d'ébullition ; pour le faire cristalliser de nouveau, il faut l'introduire, en poudre fine et en petite quantité, dans de l'eau bouillante jusqu'à saturation ; autrement il s'agglomère au fond. Il se gonfle

très-fortement par la chaleur. Le sel fondu est anhydre. On n'a pas encore réussi d'obtenir un surmalate ou sousmalate plombiques.

Le *malate plombico-ammonique*, $\dot{A}m\,\overline{M}a + \dot{P}b\,\overline{M}a$, s'obtient en saturant le surmalate ammonique par du carbonate plombique: il cristallise par l'évaporation.

Malate plombico-zincique, $\dot{Z}n\,\overline{M}a + \dot{P}b\,\overline{M}a$. Il est très-peu soluble, et se précipite quand on mêle une solution de malate zincique avec de l'acétate plombique.

Le *malate cuivrique* est encore inconnu à l'état neutre. En saturant une solution chaude d'acide malique par de l'hydrate cuivrique encore humide, on obtient une belle liqueur verte qui, évaporée au-dessous de + 50°, dépose de petits cristaux d'un vert foncé, solubles dans l'eau ; il reste dans la liqueur une très-petite quantité d'oxyde cuivrique. Ces cristaux sont un soussel $= 2\dot{C}u\,\overline{M}a + \dot{C}u\,\dot{H} + 5\dot{H}$; ils perdent de l'eau dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, et bleuissent. Quand on fait bouillir la solution de ce sel, il s'en dépose une poudre vert foncé, qui contient 2 atomes d'eau de moins, et peut être représentée par $2\dot{C}u\,\overline{M}a + \dot{C}u\,\dot{H} + 3\dot{H}$. A l'exemple de plusieurs autres sels déjà indiqués, il est passé, par suite de l'ébullition, à l'état insoluble, de manière qu'il ne se dissout plus ni dans l'eau ni dans les acides étendus. Quand on mêle la solution malique d'oxyde cuivrique avec de l'alcool, le même sel se précipite sous forme d'une masse vert bleuâtre, mais contenant 1 atome d'eau de moins que le sel cristallisé; sa composition est donc $= 2\dot{C}u\,\overline{M}a + \dot{C}u\,\dot{H} + 4\dot{H}$. Il est soluble dans l'eau, et passe, à + 100°, à l'état insoluble.

Bimalate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{M}a + \dot{H}\,\overline{M}a$. On l'obtient en dissolvant de l'oxyde cuivrique sec dans de l'acide malique, et évaporant la solution à une température inférieure à + 30°. Ce sel se dépose alors en cristaux magnifiques, d'un bleu de smalt, contenant 2 atomes ou 9 $\frac{4}{5}$ pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°.

Malate mercureux, $\dot{H}g\,\overline{M}a$. Il se précipite quand on chauffe une solution d'oxyde mercureux dans de l'acide malique concentré. Cependant on l'obtient le plus facilement par voie de double décomposition. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et

noircissant par l'ammoniaque caustique qui la transforme, suivant *Harff*, en $\dot{H}g^2\overline{M}a + NH^3$.

Le *malate mercurique* n'a pu être obtenu à l'état neutre. L'oxyde mercurique, en digestion avec l'acide malique, donne un soussel jaune, qu'on obtient aussi à l'état de précipité, par voie de double décomposition. Il se produit un *sursel* quand on dissout le soussel dans un excès d'acide chaud : il se dépose par le refroidissement, mais se redissout dans l'eau. Traité par l'hydrate potassique, il donne, par voie de réduction, du mercure métallique. Avec l'ammoniaque, il forme un précipité blanc caséeux.

Malate argentique, $\dot{A}g\overline{M}a$. C'est un précipité blanc, pulvérulent, qui ne renferme pas d'eau, et qui se dissout faiblement dans l'eau bouillante : un excès d'acide malique contribue peu à en augmenter la solubilité. Il se dissout dans l'acide nitrique.

Malate antimonico-potassique. On l'obtient en saturant le surmalate potassique par de l'oxyde antimonique. Par l'évaporation, il donne des cristaux réguliers, qui n'ont pas été analysés.

Les *transformations de l'acide malique* par les réactifs ont été peu étudiées. On n'a pas du tout examiné l'action des corps halogènes. Comme pour l'acide citrique, l'acide sulfurique en développe du gaz oxyde carbonique. L'acide citrique le change en acide oxalique. Le chlorure aurique est par là réduit, à chaud, à l'état d'or métallique. Enfin, fondu avec l'hydrate potassique en excès, l'acide malique donne naissance à de l'acétate et oxalate potassiques.

Il sera, dans ce qui va suivre, question des changements que l'acide malique éprouve par l'action de la chaleur.

L'acide malique n'est utilisé que dans les sucs des fruits acides qui le contiennent naturellement : ces sucs sont employés à la préparation des boissons rafraîchissantes, des confitures et des sirops médicinaux.

ACIDE FUMARIQUE (*Acidum fumaricum*) (1).

En 1818, *Braconnot* découvrit que l'acide malique produit, par

(1) Consultez :
Sur un nouvel acide particulier qui existe dans le lichen d'Islande, par Pfaff. (Journal de Schweigger, t. XLVII, p. 476-483.)

la distillation sèche, un acide empyreumatique, auquel il donna le nom d'*acide pyromalique*. Plus tard, *Lassaigne* montra qu'il se forme, dans cette opération, deux acides de solubilité différente; et, en 1834, *Pelouze*, reprenant ces recherches, trouva que l'acide malique se change, à une certaine température, en un des acides non volatils, et que celui-ci, à une température plus élevée, se transforme en un autre acide qui se volatilise. *Pelouze* appela *acide maléique* l'acide qui passe à la distillation, et *acide paramaléique*, l'acide non volatil. En 1826, *Pfaff* découvrit, dans le lichen d'Islande, un acide particulier qu'il nomma *acide lichénique*; et, en 1830, *Peschier* retira de la fumeterre (*fumaria officinalis*) un acide particulier, qu'il désigna par le nom d'*acide fumarique*, et qui fut, en 1831, examiné de plus près par *Winkler*. *Demarçay* fit alors voir que cet acide fumarique est identique avec l'*acide paramaléique* de *Pelouze*; et *Schödler* montra que l'acide lichénique de *Pfaff* est le même que l'acide fumarique. Enfin, *Probst* trouva le même acide dans le *glaucium luteum*. Cet acide a conservé, dans la science, le nom d'acide fumarique. Il est à l'acide malique ce que l'acide aconitique est à l'acide citrique; de même que l'acide maléique de *Pelouze* est à l'acide fumarique ce que l'acide itaconique est à l'acide aconitique. Comme on n'a point établi de nomenclature rationnelle pour ces produits de transformation, il me paraît plus commode de les désigner par des noms qui, par leur consonnance, rappellent une origine commune; et, de même qu'on a adopté les noms d'acide aconitique et d'acide itaconique, on pourrait aussi adopter ici les noms d'*acide fumarique* et d'*acide mafurique*. Les changements de noms sont sans doute un mal dans la science; mais quand ces changements sont faits d'après

Sur un composé calcaire retiré de l'extrait de fumeterre, par L. Winckler. (Répert. f. pharm., t. XXXIX, p. 48-76.)

Sur la nature de l'acide fumarique, par B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXV, p. 152-155.)

Sur l'acide fumarique et les fumarates, par L. Winkler. (Répert. f. pharm., t. XLVIII, p. 39-63.)

Identité de l'acide fumarique de M. Winckler avec l'acide paramaléique de M. Pelouze, par Horace Demarçay. (Annales de chimie et de physique, t. LVI, p. 429-33.)

Identité de l'acide lichénique avec les acides paramaléique et fumarique, par F. Schödler. (Annales de Liebig, t. XVII, p. 148-157.)

Recherches sur les fumarates et la constitution de l'acide fumarique, par Théod. Rieckher. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 31-56.)

(*Note du traducteur.*)

un plan fixe, le mal est moindre que si l'on conservait des dénominations créées trop arbitrairement.

Pelouze a montré qu'en chauffant de l'acide malique dans une cornue sur un bain d'huile à + 150°, et le maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide, on n'obtient, dans le récipient, que de l'eau : l'acide malique, dans la cornue, se change en une matière solide, complétement cristalline. L'acide malique perd ainsi 1 atome d'eau, et ce qui reste n'est pas de l'acide malique anhydre, mais de l'acide fumarique hydraté, dans lequel l'acide malique s'est complétement converti. Quand on élève la température jusqu'à + 176°, une partie de l'acide fumarique se change en acide mafurique, qui passe avec l'eau à la distillation.

Voici comment on retire, suivant *Demarçay*, l'acide du *fumaria officinalis :* on écrase la plante avec un peu d'eau, et on la réduit en une bouillie qu'on exprime. On porte le suc à l'ébullition; on sépare, par le filtre, l'albumine coagulée, et on précipite la liqueur par de l'acétate plombique. On lave bien le précipité, on le remue avec beaucoup d'eau, et on le décompose à chaud par le sulfide hydrique. On fait bouillir la liqueur acide, saturée de sulfide hydrique, et on la filtre bouillante : par le refroidissement, l'acide se dépose en cristaux incolores; on en obtient une plus grande quantité par l'évaporation de l'eau mère. On le redissout dans l'eau bouillante, et on décolore la solution par le charbon animal : par le refroidissement, on obtient des cristaux incolores. Il vaudrait cependant mieux dissoudre l'acide jusqu'à saturation dans de l'acide nitrique bouillant de 1,4 densité, qui détruit la matière colorante. Par le refroidissement, l'acide malique cristallise incolore. Pour le débarrasser de l'acide nitrique adhérent, on le fait cristalliser de nouveau dans une solution aqueuse bouillante.

Pour extraire l'acide du lichen d'Islande, on coupe d'abord celui-ci en petits fragments, et on le fait, pendant 5 à 6 jours, macérer dans un lait de chaux étendu d'eau : la chaux s'empare de l'acide sans dissoudre en même temps l'amidon du lichen, qui pourrait rendre la séparation de l'acide très-difficile. On exprime la masse, on évapore la liqueur limpide jusqu'à réduction de moitié, on la mêle avec de l'acide acétique, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, et on y introduit goutte à goutte de l'acétate plom-

bique, jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse d'être coloré. Ce précipité renferme des matières colorantes et d'autres acides, sur lesquels nous reviendrons plus loin. Le fumarate plombique reste dissous dans la liqueur, qu'on filtre bouillante, et qu'on mêle, au besoin, encore avec une petite quantité d'acétate plombique. Par le refroidissement, il se dépose du fumarate plombique, qu'on traite par l'eau et le sulfide hydrique : l'acide fumarique se sépare, et on le dépouille des matières colorantes au moyen de l'acide nitrique.

L'acide fumarique anhydre est encore inconnu. Obtenu d'après une de ces méthodes, il est hydraté. Les cristaux produits par une transformation lente de l'acide malique à + 150°, sont de gros prismes striés, à 4 ou 6 pans. Dans une solution aqueuse, saturée à la température de l'ébullition, il cristallise en écailles fines, micacées, quelquefois aussi en arborescences mamelonnées. Il se dépose en aiguilles minces dans une solution d'acide nitrique, saturée à la température de l'ébullition.

L'acide fumarique a une saveur aigrelette, et supporte + 200° sans s'altérer. A une température plus élevée, il se volatilise à l'état d'acide mafurique. Quand il y a de l'acide malique, cette transformation a déjà lieu au-dessous de + 200°. Il est très-peu soluble dans l'eau froide : il en faut 200 parties pour le dissoudre ; mais il est plus soluble dans l'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'alcool à froid que dans l'eau, et il se dissout en plus grande quantité dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid. Il est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool.

L'acide anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	49,021
Hydrogène.	2	2,036
Oxygène.	3	48,943

Poids atomique : $= 612,96$. Formule : $C^4 H^2 O^3 = \overline{F}u$. L'acide hydraté est $= \dot{H}\overline{F}u$; son poids atomique, $= 725,44$, et il renferme 15,505 d'eau. Ces nombres sont les mêmes que ceux de l'acide aconitique isomère. On n'en saurait indiquer la différence dans la composition rationnelle.

Fumarates. Indépendamment des recherches partielles entre-

prises sur quelques-uns de ces sels à propos de l'étude de l'acide fumarique, nous avons un travail détaillé de *Rieckher* sur un grand nombre de fumarates.

L'acide fumarique donne, comme les acides précédents, des sels neutres, des sursels et des soussels. La meilleure méthode de préparer ces sels consiste à mêler une solution d'acétate plombique avec une proportion convenable d'acide fumarique, à l'y dissoudre par l'ébullition, et à évaporer la liqueur à l'aide de la chaleur : l'acide acétique plus faible, et en même temps volatil, est expulsé. Lorsque les sels de l'un et de l'autre acide sont également solubles dans l'eau, on peut, lorsqu'on a employé un excès d'acétate, amener le fumarate facilement à cristallisation, en versant de l'alcool sur la solution saline, et l'abandonnant au repos : l'alcool se mêle peu à peu à la liqueur, et maintient l'acétate en dissolution, pendant que le fumarate se déplace peu à peu, et cristallise. Les fumarates sont faciles à distinguer de beaucoup d'autres sels, en ce que l'acide fumarique est précipité par des acides plus forts. On les reconnaît aussi à la solubilité du précipité plombique dans l'eau bouillante ; l'acide fumarique ressemble en cela, il est vrai, à l'acide malique ; mais le fumarate plombique ne fond pas dans l'eau bouillante, comme cela arrive pour le malate plombique.

Fumarates potassiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{K}\overline{F}u$, cristallise en tables presque transparentes, rhomboïdales, quadrangulaires, contenant 2 atomes ou 15 $\frac{4}{5}$ pour cent d'eau de cristallisation ; il a une saveur légèrement saline, il est insoluble dans l'alcool, devient d'un blanc laiteux par la chaleur, et perd à + 100° toute son eau, sans tomber en poudre. A une chaleur plus forte, il devient demi-liquide, noircit, et se décompose. En solution aqueuse, il est précipité par l'alcool sous forme de gouttes épaisses qui, au bout de vingt-quatre heures, se changent en une poudre cristalline. *b. Bisel*, $\dot{K}\overline{F}u + \dot{H}\overline{F}u$. En ajoutant à une solution chaude de sel neutre encore 1 atome d'acide, et portant la liqueur à l'ébullition, on obtient, par le refroidissement, un sursel en aiguilles ou petits prismes quadrangulaires, à sommet tronqué obliquement; il a une saveur acide, il est assez peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus soluble dans l'eau chaude. L'alcool de 0,809 en dissout, par l'ébullition, une petite quantité qui cristallise par le refroidissement. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel n'abandonne pas d'eau de cristallisation.

Fumarates sodiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{N}a\,\overline{F}u$, cristallise, par l'évaporation spontanée, en aiguilles lactescentes, d'un éclat soyeux, ou en prismes déliés, très-solubles dans l'eau. Le sel cristallisé renferme 3 atomes ou 25,12 pour cent d'eau de cristallisation. Sa solution aqueuse est précipitée par l'alcool sous forme de grains cristallins, contenant 1 atome ou 10,1 pour cent d'eau. A + 100°, il devient anhydre. *b.* Le *bisel*, $\dot{N}a\,\overline{F}u + \dot{H}\,\overline{F}u$, cristallise en lames groupées le plus souvent sous forme de mamelons. A + 200°, il s'en sépare de l'acide mafurique. Il est insoluble dans l'alcool concentré, mais il est légèrement soluble dans l'alcool aqueux.

Fumarates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}m\,\overline{F}u$, s'obtient en saturant l'acide sec par du gaz ammoniac. Il est très-soluble dans l'eau, et se change, par l'évaporation spontanée de la liqueur, en *b.*, *bisel*, $\dot{A}m\,\overline{F}u + \dot{H}\,\overline{F}u$, offrant de gros cristaux bien réguliers: ce sont des prismes à six pans, provenant d'un prisme droit, quadrangulaire, dont deux arêtes opposées sont tronquées au sommet. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et se dissout dans l'eau aussi bien que dans l'alcool aqueux. Il est insoluble dans l'alcool concentré. Il se détruit par la sublimation.

Fumarate barytique, $\dot{B}a\,\overline{F}u$. On l'obtient le mieux, suivant *Rieckher*, en dissolvant de l'acide fumarique dans une solution d'acétate barytique à chaud, ou en mêlant ensemble des solutions chaudes concentrées de l'un et de l'autre. Le sel se sépare, par refroidissement, en grains cristallins; cette séparation se manifeste immédiatement sur les parois internes du vase, qu'on a rayé par un corps dur. Le sel ainsi déposé est anhydre. Suivant *Winckler*, on l'obtient en mêlant le sel potassique avec une solution de chlorure barytique : le fumarate barytique se dépose peu à peu en petits prismes brillants, rhomboïdaux. Il est peu soluble dans l'eau. Au bout de quelque temps, il perd sa transparence, et devient d'un blanc laiteux, même dans un flacon bouché. A + 100°, il perd 15 pour cent d'eau de cristallisation, ce qui correspond à un nombre intermédiaire entre 2 et 3 atomes. Il ne paraît pas y avoir de sursel barytique.

Fumarate strontique, $\dot{S}r\,\overline{F}u$. Il ressemble au sel barytique; seulement il se dépose plus rapidement de sa solution acide. Il ren-

ferme 3 atomes ou 21,1 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont lentement à + 100°.

Fumarate calcique, $\dot{C}a\overline{F}u$. Ce sel existe naturellement dans le *fumaria officinalis*. Le meilleur moyen de le préparer artificiellement consiste à traiter l'acide fumarique par l'acétate calcique. Par l'évaporation, il se dépose en petits prismes durs, très-brillants, contenant 3 atomes ou 25,8 pour cent d'eau. Une fois déposé, il est bien moins soluble dans l'eau, et finit par se trouver dans l'état allotropique insoluble : il ne se précipite pas par le mélange du chlorure calcique avec le fumarate alcalin, mais se sépare sous forme de cristaux, par une évaporation prolongée. Il est insoluble dans l'alcool.

Fumarate magnésique, $\dot{M}g\overline{F}u$. Il est très-insoluble dans l'eau, et se réduit, par la dessiccation, en une matière gommeuse. En mêlant l'acétate magnésique avec l'acide fumarique, évaporant la liqueur jusqu'à disparition de l'odeur d'acide acétique, et traitant le résidu par l'alcool, on obtient le sel magnésique non dissous, sous forme d'une poudre. Il renferme 4 atomes ou 34 pour cent d'eau, dont 2 atomes s'en vont à + 100°, pendant que les deux autres ne sont expulsés qu'à + 200°.

Le *fumarate manganeux*, $\dot{M}n\overline{F}u$, se précipite sous forme d'une poudre jaunâtre, contenant 3 atomes ou 24 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°.

Le *fumarate ferreux* est encore inconnu.

Le *fumarate ferrique* ne s'obtient pas, quand on traite l'acide ferrique par l'hydrate ferrique. Lorsqu'on mêle une solution de chlorure ferrique neutre avec du fumarate potassique, il se précipite un soussel $= \dddot{F}e\overline{F}u^2$ ou $2\dddot{F}e\overline{F}u^3 + \dddot{F}e$.

Fumarate cobaltique, $\dot{C}o\overline{F}u$. Il est soluble, et se réduit, par la dessiccation, en une matière gommeuse rouge. Préparé comme le sel magnétique et traité par l'alcool, il forme une poudre rouge rose, contenant 3 atomes ou 23 $\frac{4}{5}$ pour cent d'eau.

Fumarate niccolique, $\dot{N}i\overline{F}u$. Il ressemble au sel cobaltique ; mais sa couleur est verte. La poudre, traitée par l'alcool, renferme 4 atomes ou 29 $\frac{2}{5}$ pour cent d'eau, dont 3 atomes s'en vont à + 100°, tandis que le quatrième n'est expulsé qu'à + 200°.

Fumarate zincique, $\dot{Z}n\overline{F}u$. Il est soluble, et cristallise en prismes

à quatre pans, inaltérables à l'air, et contenant, pour 2 atomes de sel, 3 atomes ou 13,1 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 120°.

Fumarate plombique, $\dot{P}b\,\overline{F}u$. Il se précipite, à froid, sous forme de poudre, quand on traite l'acétate plombique par une solution d'acide fumarique ou de fumarate. Il est soluble dans l'eau bouillante, de sorte qu'en mêlant les liqueurs à la température de l'ébullition, il ne se forme pas de précipité; mais le sel ne cristallise que par le refroidissement, en écailles ou aiguilles micacées. Il contient 2 atomes ou 10,1 pour cent d'eau de cristallisation. En mêlant de l'acétate neutre plombique avec un peu de sous-acétate plombique dans une grande quantité d'eau, et y ajoutant une solution d'acide fumarique, on obtient un précipité volumineux, qui renferme 3 atomes ou 14,4 pour cent d'eau.

Quand on traite une solution d'acétate plombique par une solution d'acide fumarique, ou le fumarate neutre par de l'ammoniaque caustique, il se forme un soussel $= \dot{P}b\,\overline{F}u + \dot{P}b$, qui est blanc et insoluble. Il renferme de l'eau chimiquement combinée, qui ne s'en va qu'à + 200°. Le sel ne se décompose pas encore à + 230°.

En précipitant l'acétate plombique par une solution de bifumarate potassique, on obtient un autre soussel, composé de $2\dot{P}b\,\overline{F}u + \dot{P}b$, et qui renferme également de l'eau, qui ne s'en va qu'à + 200°.

Par la dissolution du fumarate plombique dans l'acide nitrique, et par l'évaporation de la liqueur, il paraît se former un sel double.

Fumarate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{F}u$. On l'obtient en dissolvant l'acide fumarique à une douce chaleur dans de l'acétate cuivrique. Il n'y a pas de combinaison, quand on fait bouillir les deux liqueurs ensemble. Par le refroidissement, le sel se dépose sous forme d'une poudre cristalline d'un vert bleu, contenant 3 atomes ou 23 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau de cristallisation, dont 2 atomes s'en vont à + 100°, tandis que le troisième atome ne s'en va qu'à + 200°. A + 230°, le sel commence à se décomposer.

Quand on dissout le fumarate cuivrique dans de l'ammoniaque caustique, et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, on obtient de petits cristaux octaédriques bleu foncé, qui sont du *fumarate cuivrique ammoniacal*. Par l'addition de l'alcool,

on le sépare de la liqueur, en aiguilles déliées, bleues, d'un éclat soyeux.

Fumarate mercureux, $\dot{H}g\,\overline{F}u$. Il s'obtient, par voie de double décomposition, sous forme d'un précipité blanc, pulvérulent et anhydre. Le même composé se forme quand on verse goutte à goutte du nitrate mercureux dans une solution d'acide fumarique; en chauffant la liqueur, l'acide nitrique reprend l'oxyde mercureux, et l'acide fumarique se redissout.

Le *fumarate mercurique*, $\dot{H}g\,\overline{F}u$, se précipite par voie de double décomposition; le précipité est blanc jaune, et présente, sous le microscope, l'aspect d'une poudre cristalline blanche, mêlée d'aiguilles jaunes qui sont probablement un soussel.

Le *fumarate argentique*, $\dot{A}g\,\overline{F}u$, se précipite, quand on traite le nitrate argentique par l'acide fumarique ou les fumarates solubles. Il est pulvérulent, blanc et anhydre. Soumis à l'action de la chaleur, il détone comme de la poudre à canon. Il est soluble dans l'acide nitrique.

Le *fumarate argentique ammoniacal* cristallise en aiguilles incolores quand on dissout le sel précédent dans l'ammoniaque, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée.

On n'a pu encore obtenir des combinaisons avec l'*oxyde chromique* et l'*oxyde antimonique*.

Les *transformations de l'acide fumarique* par les réactifs ont été peu étudiées. On ne parvient pas à le décomposer à froid par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide nitrique bouillant de 1,42 densité, de manière qu'on puisse séparer le dernier par la distillation. On peut le faire bouillir, sans le décomposer, avec le chlorure aurique, le chlorure platinique, le bichromate potassique et le suroxyde plombique.

Quand on verse, dans un flacon sec, de l'ammoniaque caustique sur du fumarate éthylique, il se produit de la *fumaramide*, c'est-à-dire un oxyde inférieur de l'acide, en combinaison avec de l'amide, $= NH^2 + C^4 H^2 O^2$. La combinaison éthylique liquide se change peu à peu en écailles cristallines blanches, brillantes, qui ne se dissolvent ni dans l'eau froide, ni dans l'alcool. La fumaramide se dissout dans l'eau bouillante, et, par le refroidissement, elle se dépose en partie sans altération. Une autre partie s'est changée en fumarate ammonique, qui reste en dissolution. La fumaramide dé-

posée éprouve le même changement, si on la laisse longtemps en contact avec l'eau. La potasse caustique fait dégager l'ammoniaque de l'amide, et s'unit à l'acide fumarique qui s'est reproduit. L'acide sulfurique et d'autres acides, pas trop étendus, rétablissent à chaud l'ammoniaque et laissent l'acide fumarique non dissous. Par la distillation sèche, il se développe de l'ammoniaque, la masse se charbonne, et il se forme un sublimé blanc, non encore analysé.

On n'est pas encore parvenu à préparer l'acide fumarique.

Chauffé, dans une cornue, à + 200°, l'acide fumarique se convertit en acide mafurique qui passe à la distillation; mais il produit en même temps un peu d'eau et se convertit en acide mafurique anhydre, qui ne se change pas facilement en vapeurs : il donne naissance à des produits empyreumatiques qui colorent le produit de la distillation, tandis qu'il reste du charbon. Il se sublime un peu d'acide fumarique, sous forme d'aiguilles, sur le col de la cornue.

Acide mafurique (*Acidum mafuricum*). (1)

L'acide mafurique (acide maléique de *Pelouze*) se produit, comme nous avons vu, par la distillation sèche de l'acide malique, à + 176°. *Pelouze* constata qu'en opérant la décomposition à + 200°, on n'obtient que de l'acide mafurique, et il ne reste que peu de charbon dans la cornue. L'acide mafurique n'a été encore trouvé dans aucune plante vivante.

Büchner jeune, qui vient d'examiner l'acide mafurique de la manière la plus complète, prescrit, pour le préparer, d'employer une cornue spacieuse à grand récipient; disposition qui, selon ce chimiste, contribue essentiellement à procurer beaucoup d'acide mafurique. On ne remplit la cornue qu'au quart d'acide malique, et on en pousse très-rapidement la distillation : il passe d'abord de l'eau, puis de l'acide mafurique en vapeurs blanches, d'une odeur très-acide, qui se condensent dans l'eau. Dès qu'on voit la masse s'épaissir dans la cornue, on ôte le feu; la distillation continue encore d'elle-même pendant quelque temps, jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une masse complétement solidifiée dans la cornue. En

(1) Voyez, pour l'indication des sources, p. 164. (*Note du traducteur.*)

continuant la distillation, on obtient une plus grande quantité d'acide mafurique; mais celui-ci est coloré et difficile à purifier. Le liquide qui a passé dans la cornue est limpide et fortement acide; évaporé à une douce chaleur, il donne l'acide mafurique en cristaux hydratés, qui peuvent perdre toute leur eau par une application modérée de la chaleur.

L'acide mafurique anhydre a été découvert par *Pelouze*. On l'obtient en chauffant l'acide hydraté dans une cornue exactement jusqu'à + 160°, et le maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'eau. L'acide anhydre reste alors fondu dans la cornue. On peut le distiller, en employant beaucoup de précautions. On change de récipient, on incline fortement le col de la cornue, et on chauffe l'acide à 176°, température qu'il ne faut pas dépasser. Il entre alors en ébullition, et distille sans se décomposer, en laissant dans la cornue un petit nombre de cristaux d'acide fumarique. Si l'on dépasse de beaucoup la température de + 176°, il se dégage des produits gazeux, une partie de l'acide se décompose, ce qui passe se colore, et il reste du charbon. Au reste, on a encore très-peu étudié l'acide mafurique anhydre; on sait seulement qu'il est solide à la température ordinaire de l'air, qu'il fond à + 57°, et qu'il bout à + 176°. Il attire peu à peu l'humidité de l'air, et se convertit ainsi en cristaux d'acide hydraté. Il est très-soluble dans l'eau; mais on n'a pas encore examiné, malgré l'importance de cette recherche, comment il se comporte avec l'alcool et l'éther anhydres, ainsi qu'avec le gaz ammoniac sec.

L'acide mafurique a exactement le même poids atomique et la même composition que l'acide aconitique et l'acide fumarique, $= C^4 H^2 O^3 = \overline{M}f$.

L'acide mafurique, $\dot{H}\overline{M}f$, cristallise en prismes rhomboïdaux, transparents, à facettes peu brillantes. Par l'évaporation spontanée, il s'effleurit facilement sur les bords du liquide. Il a une saveur fortement acide, mais très-désagréable, avec un arrière-goût presque métallique. Il fond à + 130°, et, étant maintenu longtemps fondu à + 160°, il reprend peu à peu un aspect cristallin, et se trouve converti en acide fumarique. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les *mafurates* ont été étudiés par *Büchner* jeune. Ils ressemblent beaucoup aux aconitates et fumarates, avec lesquels ils sont

isomères; mais ils se distinguent des aconitates par le précipité obtenu avec l'acétate plombique : dans le premier moment, ce précipité est le même pour l'acide aconitique comme pour l'acide mafurique ; mais, au bout de quelques instants, le précipité, produit par l'acide mafurique, change et devient cristallin, pendant que l'aconitate plombique reste sans altération, même sous l'influence de la chaleur. Les mafurates se distinguent des fumarates, en ce que l'acide fumarique de ces derniers (si les solutions ne sont pas trop étendues ni trop chauffées) est précipité par d'autres acides, ou que, le fumarate étant insoluble, l'acide fumarique reste non dissous.

L'acide mafurique donne des bisels avec la plupart des bases, même avec l'oxyde argentique, qui cependant ne produit pas facilement des sursels. Les sousmafurates n'ont pas encore été examinés.

Mafurates potassiques. a. Le *mafurate neutre*, $\dot{K}\,\overline{M}f$, cristallise difficilement dans une solution sirupeuse, sous forme de cristaux radiés, presque aussi mous que de la cire. Quand on mêle la solution concentrique avec de l'alcool anhydre, le sel se précipite à l'état de poudre blanche, cristalline, tassée, qui ne renferme pas d'eau. *b.* Le *surmafurate*, $\dot{K}\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, s'obtient en mêlant le sel neutre avec 1 atome d'acide mafurique, et évaporant la liqueur : il se dépose en cristaux d'une forme moins nette, $= \dot{K}\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f + \dot{H}$. L'atome d'eau de cristallisation n'en peut être expulsé à + 100°. Le sel est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, qui n'en enlève aucune trace d'acide.

Mafurates sodiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{N}a\,\overline{M}f$, cristallise plus difficilement que le sursel potassique. Il forme à la fois un sirop épais, rempli d'aiguilles déliées. Pour l'obtenir sec, il faut le précipiter par l'alcool anhydre, et, pour le dépouiller de toute matière sirupeuse, il faut le laver longtemps à l'alcool, de manière qu'après l'évaporation complète on puisse le réduire facilement en poudre. Dans cet état, l'alcool a en grande partie enlevé l'eau de cristallisation : la poudre desséchée renferme, pour 2 atomes de sel, 1 atome ou 5,279 pour cent d'eau ; l'analyse même n'a donné que 4,43 à 4,5 pour cent.

b. Le *surmafurate*, $\dot{N}a\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, est très-peu soluble, et s'ob-

tient assez facilement, cristallisé en prismes appartenant au système rhomboïdal. Il est = $\dot{N}a\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f + 6\dot{H}$. Ces six atomes d'eau équivalent à 34,43 pour cent, et s'en vont à + 100°. On peut obtenir le sursel en aiguilles, quand on traite la solution du sel neutre par l'acide mafurique ou par l'acide acétique. Il est peu soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool, qui le sépare de sa solution aqueuse.

Mafurates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}m\,\overline{M}f$, est délinquescent, et presque plus difficile à préparer que le sel potassique. On peut aussi le précipiter à l'état sec, en traitant une solution concentrée par de l'alcool. *b.* Le *bisel*, $\dot{A}m\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, se prend en lamelles, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et non déliquescent.

Mafurates barytiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{B}a\,\overline{M}f$, se précipite en grains cristallins, quand on mêle une solution concentrée d'acétate barytique avec de l'acide mafurique, de manière à ne pas saturer toute la baryte. Quand la solution est chaude, le sel se dépose, par le refroidissement, en aiguilles brillantes, groupées en étoiles. Par l'évaporation de la liqueur bouillante, il se précipite en lamelles lactescentes, grasses au toucher. Il renferme 2 atomes ou 6,69 pour cent d'eau de cristallisation, dont 1 atome s'en va à + 100°.

b. Le *bisel*, $Ba\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, s'obtient en saturant l'acide mafurique par le sel neutre, et évaporant la liqueur. Après une concentration assez forte, il se dépose en aiguilles contenant 5 atomes ou 19,67 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°, en laissant $\dot{B}a\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$. Le sel est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

Mafurates strontiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{S}r\,\overline{M}f$, est très-soluble, et cristallise en aiguilles fines, d'un éclat soyeux, contenant 5 atomes d'eau de cristallisation, dont 4 atomes s'en vont à + 100°. *b.* Le *bisel*, $\dot{S}r\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, cristallise facilement en petits prismes triangulaires, contenant 4 atomes de cristallisation, qui s'en vont à + 100°.

Mafurates calciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{C}a\,\overline{M}f$, est très-soluble, et cristallise en aiguilles déliées, contenant 1 atome d'eau, qui ne s'en va pas à + 100°. Il est insoluble dans l'alcool. *b.* Le *bisel*,

$\dot{C}a\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, se prend en prismes rhomboïdaux, contenant 5 atomes de cristallisation, qui s'y maintiennent à la température ordinaire, mais s'en vont à + 100°. Il est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

Mafurates magnésiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{M}g\,\overline{M}f$, est déliquescent, et ne peut être obtenu cristallisé. Par l'alcool on l'obtient sec et pulvérulent ; il renferme alors 4 atomes de cristallisation, dont 3 atomes s'en vont à + 100°. *b.* Le *bisel*, $\dot{M}g\,\overline{M}f + \dot{H}\,\overline{M}f$, se prend facilement en prismes transparents, appartenant au système rhomboédrique. Il renferme 6 atomes d'eau de cristallisation ; cependant, à + 100°, il perd 7 atomes ou 34,5 pour cent d'eau, parce que l'atome d'acide, uni au sel neutre, devient anhydre, et le résidu est $= \dot{M}g\,\overline{M}f^2$. Il est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

On n'a pas étudié les autres mafurates terreux, ni les mafurates manganeux et ferreux.

Mafurate ferrique, $\dddot{F}e\,\overline{M}f^3$. Il est soluble dans l'eau, et reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse rouge-brune, butyreuse.

Mafurate niccolique, $\dot{N}i\,\overline{M}f$. Il est très-soluble, et cristallise, dans une solution concentrée, sous forme d'une croûte saline d'un vert pâle, qui se forme à la surface du liquide et se dépose insensiblement. Il ne se dissout pas dans l'alcool, et renferme 1 atome ou 4,37 pour cent d'eau.

Mafurate zincique, $\dot{Z}n\,\overline{M}f$. Il est également très-soluble, et forme à la surface de la liqueur, par une évaporation prolongée, une croûte cristalline qui se dépose peu à peu. Il est insoluble dans l'alcool, et renferme 2 atomes ou 16,71 pour cent d'eau.

Mafurate plombique, $\dot{P}b\,\overline{M}f$. Il présente l'aspect d'un précipité caséeux, et ne tarde pas à se changer en écailles fines, brillantes. Il renferme 3 atomes d'eau de cristallisation, dont 2 s'en vont à + 100°.

Mafurate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{M}f$. On l'obtient le mieux en mêlant de l'acétate cuivrique avec de l'acide mafurique, et évaporant la liqueur : le sel se dépose en petits cristaux d'un bleu clair, contenant 1 atome ou 9,17 pour cent d'eau, qui s'en va à + 100°. Le sel une fois déposé est presque insoluble dans l'eau, aussi bien que dans

l'acide acétique étendu. La solution ammoniacale est précipitée par l'alcool sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu clair, contenant, pour 1 atome de sel, 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes = 14,5 pour cent d'eau, = $\dot{C}u\,\overline{M}f + \dot{N}H^3 + 2\dot{H}$.

Mafurates argentiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}g\,\overline{M}f$, se précipite sous forme de poudre, mais il devient cristallin en séjournant dans la liqueur. Il est anhydre. *b.* Le *bimafurate*, $\dot{A}g\,\overline{M}f + \dot{H}\overline{M}f$, s'obtient en mêlant ensemble les solutions un peu étendues de nitrate argentique et d'acide mafurique, et laissant reposer la liqueur : il se dépose en aiguilles déliées, blanches, brillantes, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

On n'a pas encore étudié les transformations de l'acide mafurique à l'aide des réactifs chimiques.

Acide uvique ou racémique (*Acidum uvicum*). (1)

Cet acide existe dans les raisins verts. Il a été découvert par *Kestner*, de Thann, dans les Vosges, qui extrayait l'acide tartrique du tartre des vins de ces contrées. Il crut d'abord que c'était de l'acide oxalique, et chercha à le vendre comme tel; mais *John* fit voir, en 1819, que c'était un acide végétal particulier, et, en 1829, *Gay-Lussac* et *Walchner* firent des recherches qui ne laissèrent aucun doute à cet égard.

Dans une analyse que j'en fis en 1830, je montrai que cet acide est parfaitement isomère avec l'acide tartrique. C'était le premier exemple d'isomérie bien constaté en chimie organique; et c'est ce qui fit développer la doctrine de l'isomérisme. Je don-

(1) Voyez :

Sur un nouvel acide, par Gay-Lussac. (Journal de chimie médicale, décembre 1826, p. 589.)

Sur l'acide végétal de Gay-Lussac, par Walchner. (Journal de Schweigger, t. XLIX, p. 238-40.)

Distinction de quelques acides organiques, tels que les acides tartrique, uvique, etc., par H. Rose. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 252-53.)

Sur la composition des uvates, par R. Fresenius. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 1-27.)

Sur les produits de distillation de l'acide uvique, par J. J. Berzelius. (Annales de Poggendorff, t. XXXVI, p. 1-29.)

(*Note du traducteur.*)

nai alors à cet acide le nom d'acide *tartrique métamorphique* (*acidum paratartaricum*). *L. Gmelin* changea ensuite ce nom en *acide uvique* (du latin *uva*, grappe de raisin), qu'il a conservé.

Pour préparer l'acide uvique, on sature le tartre des vins acides par le carbonate sodique, et on fait cristalliser le tartre double. L'uvate double ne cristallise pas, et reste dans l'eau mère. On décolore celle-ci autant que possible par le charbon animal, puis on la précipite par un sel calcique ou par un sel plombique; on décompose le précipité de sel calcique par l'acide sulfurique, et celui de sel plombique par le gaz sulfide hydrique. La dissolution renferme alors et de l'acide tartrique et de l'acide uvique; ce dernier cristallise le premier, et l'acide tartrique ne prend la forme solide que quand l'eau mère commence à avoir une consistance spiritueuse.

L'acide uvique cristallisé ressemble beaucoup à l'acide tartrique, mais la forme cristalline n'est pas identique : les cristaux d'acide uvique sont des prismes à base rhomboïdale, appartenant au système triclinoédrique, tandis que ceux de l'acide tartrique sont des prismes à base rectangulaire, appartenant au système monoclinoédrique. On les reconnaît encore à ce qu'un cristal d'acide tartrique acquiert, par la chaleur, la polarité électrique, pendant que l'acide tartrique n'offre rien de semblable.

L'acide uvique peut être obtenu à l'état anhydre. Il a été démontré, par des expériences, qu'on le dépouille de son eau basique, de la même manière que l'acide tartrique. L'acide uvique ressemble tellement, sous tous les rapports, à l'acide tartrique, que ce qui en a été dit tome I, page 686, s'applique ici à l'acide uvique : relativement à ses combinaisons, tant hydraté qu'anhydre, il se comporte exactement de la même façon. On pourrait ainsi croire que l'acide uvique est réellement passé à l'état d'acide tartrique. Mais il n'en est pas ainsi; car, par la réabsorption de l'eau, l'acide uvique cristallise sans altération.

L'acide uvique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	36,403
Hydrogène.....	4	3,024
Oxygène.....	5	60,573

Poids atomique : = 825,44. Formule : $C^4 H^4 O^5 = \overline{U}v$.

L'acide uvique cristallisé renferme de l'eau de cristallisation, et se compose de $\dot{H}\bar{U}v + \dot{H}$; les 10,708 pour cent d'eau qu'il renferme sont expulsés par une douce chaleur. Son poids atomique est 1050,4. Exposé à une chaleur modérée, l'acide cristallisé devient lactescent, sans tomber en poudre, en perdant de l'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100°. L'acide poreux qui reste, et conserve encore la forme des cristaux, est $= \dot{H}\bar{U}v$, et son poids atomique = 937,92. Il renferme 11,933 pour cent d'eau basique, qui ne commence à se dégager qu'à + 200°. On n'a pas réussi d'obtenir ce dernier composé à l'état cristallin.

L'acide cristallisé se dissout dans 5 $\frac{3}{4}$ parties d'eau à + 15°, et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau; il est altéré par l'alcool anhydre, comme je l'indiquerai plus bas, à l'histoire de l'alcool. Il est extrêmement soluble dans l'éther.

Les *uvates* ressemblent tellement aux tartrates, qu'il est très-facile de les confondre entre eux. Pour les distinguer les uns des autres, on met à profit cette circonstance, que l'uvate calcique est moins soluble que le sulfate calcique, tandis que le tartrate calcique n'est guère plus soluble que le sulfate. A cet effet, on prépare une solution aqueuse de sulfate calcique. Cette solution n'est pas précipitée par l'acide tartrique ou les tartrates solubles, pendant que l'acide uvique ou les uvates y produisent, au bout de quelque instants, un précipité. On peut aussi traiter un uvate par du chlorure calcique, dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu, et ajouter à la liqueur un peu d'ammoniaque caustique : si le sel contient de l'acide uvique, il se précipite, au bout de quelques moments, de l'uvate calcique sous forme d'une poudre blanche qui se dépose lentement; s'il y a de l'acide tartrique, il ne se forme pas, au contraire, de précipité, bien que, après quelques heures de repos, les parois internes du verre se tapissent de cristaux déliés de tartrate calcique. Les uvates ont été très-exactement étudiés par *Fresenius*.

Uvates potassiques. a. L'*uvate neutre*, $\dot{K}\bar{U}v$, se dépose, par une évaporation lente, en gros cristaux durs, transparents, peu réguliers, qui ne s'altèrent pas à l'air, mais s'effleurissent à + 100°, et perdent toute leur eau, savoir, 2 atomes ou 13,723 pour cent. Le sel supporte ensuite + 200° sans s'altérer. Une partie de sel se

dissout à + 25° dans 0,97 parties d'eau, tandis qu'il est insoluble dans l'alcool. *b*. Le *biuvate*, $\dot{K}\,\overline{U}v + \dot{H}\,\overline{U}v$, cristallise, dans une solution saturée à l'ébullition, en petites tables quadrangulaires, pourvu que le refroidissement se fasse lentement, car sans cela il se dépose sous forme d'une poudre cristalline. Une partie de sel se dissout à + 100° dans 14,3 parties; à + 25° dans 139 parties, et à + 19° dans 180 parties d'eau. Il est insoluble dans l'alcool.

Uvates sodiques. *a*. Le sel *neutre*, $\dot{N}a\,\overline{U}v$, cristallise facilement en prismes translucides à quatre pans, appartenant au système rhomboédrique. Il ne renferme pas d'eau de combinaison. Une partie de sel se dissout à + 25° dans 2,63 parties d'eau. Il est insoluble dans l'alcool. *b*. Le *bisel*, $\dot{N}a\,\overline{U}v + \dot{H}\,\overline{U}v$, se dépose, dans une solution saturée bouillante, sous forme de petits cristaux translucides, réguliers (du système bi et uniaxuel), ayant des facettes brillantes et des faces verticales striées. Ce sel renferme 2 atomes ou 9,46 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100°. Une partie de sel se dissout à + 19° dans 11,3 parties d'eau. Il est insoluble dans l'alcool.

Uvate sodico-potassique, $\dot{K}\,\overline{U}v + \dot{N}a\,\overline{U}v$. On l'obtient en mêlant les uvates sodique et potassique par atomes égaux, ou en saturant l'uvate potassique par la soude. Par l'évaporation à la chaleur du soleil, il cristallise en grandes tables compactes, rhomboïdales, transparentes, ou en prismes appartenant au système uni et biaxuel, et contenant 8 atomes ou 25,49 pour cent d'eau de cristallisation, qu'on peut expulser à + 100°. Mais quand on fait, comme à l'ordinaire, fondre le sel, une partie de l'eau reste emprisonnée, et ne s'en va qu'en pulvérisant le sel et le chauffant de nouveau à + 100°. Ce sel renferme le même nombre d'atomes d'eau que le sel de Seignette ou le tartrate double correspondant, bien que leurs cristaux ne soient pas isomorphes. Le sel cristallisé fond dans son eau de cristallisation, entre + 90° et + 100°, en un liquide clair, poisseux, qui bout alors entre + 130° et 150°, et donne de l'eau : il se solidifie à mesure que l'eau s'en va. Le sel anhydre reprend peu à peu son eau à l'humidité de l'air. Il est très-soluble dans l'eau : le sel anhydre n'exige, à + 6°, que 2,11 parties pour se dissoudre, tandis que le sel cristallisé n'en prend que 1,32 parties d'eau. Dans l'eau chaude il se dissout en toute proportion. Les cristaux se conservent à l'air, au-dessous de + 15°; mais, dans

les jours d'été secs, ils ne tardent pas à s'effleurir à la surface. Au-dessous de + 90°, il perd de l'eau, sans que le sel fonde; et le reste n'est expulsé qu'à + 100°, sans que le sel continue à fondre. En dissolution à une température inférieure à + 8°, le sel ne perd que 6 atomes d'eau de cristallisation ; sa forme cristalline appartient au même système que celle du sel à 8 atomes d'eau.

Uvates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}m\,\overline{U}v$, cristallise en prismes réguliers à quatre pans (du système bi et uniaxuel); mais la plus grande partie s'effleurit, perd de l'ammoniaque à l'air, se dissout facilement dans l'eau, est peu soluble dans l'alcool, et ne renferme pas d'eau. *b.* Le *bisel*, $\dot{A}m\,\overline{U}v + \dot{H}\,\overline{U}v$, se précipite à l'état de poudre cristalline, et se dépose, dans une solution saturée bouillante, sous forme de petites aiguilles ou en lamelles quadrangulaires (du système bi et uniaxuel), qui ne s'altèrent pas même à + 100°. Une partie de sel exige, à + 20°, 100 parties d'eau pour se dissoudre. Il ne renferme que l'atome d'eau basique. Avec le sel sodique il donne un sel double, quand on sature le suruvate sodique avec de l'ammoniaque caustique, et qu'on évapore la liqueur, dans l'appareil dessiccateur, au-dessus de la chaux non éteinte. Il donne alors des cristaux durs, gros, incolores, transparents, qui sont des tables quadrangulaires, appartenant au système bi et uniaxuel. Il s'effleurit à l'air, en perdant de l'eau et de l'ammoniaque. Le sel renferme 1 atome de chaque base. Suivant *Mitscherlich*, on obtient ce sel avec 8 atomes d'eau; il est alors isomorphe avec le sel de Seignette et le tartrate ammoniacal correspondant.

La potasse ne paraît pas donner de sel double analogue.

Uvate barytique, $\dot{B}a\,\overline{U}v$. Il se dépose peu à peu quand on mêle une solution d'acétate barytique avec de l'acide uvique, et finit par former une masse de petites aiguilles brillantes qui, comme *Dumas* l'avait indiqué pour le tartrate, se composent de 2 atomes de sel et 5 atomes d'eau. Il est presque complétement insoluble dans l'eau froide et dans l'acide acétique, et exige 2000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Précipité à la température de l'ébullition, ce sel présente l'aspect d'une poudre blanche, un peu cristalline, anhydre. Il est plus soluble dans une solution d'acide uvique que dans l'eau, et ce qui s'en dépose ensuite est neutre. Il ne forme pas de sel double avec la potasse et la soude.

Uvate strontique, $\dot{S}r\,\overline{U}v$. C'est une poudre blanche, brillante, cristalline, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'eau bouillante, et très-soluble dans l'acide acétique et l'acide uvique. Il renferme 23,66 pour cent, ou 4 atomes d'eau ; il ne forme pas de sels doubles avec la potasse et la soude.

Uvate calcique, $\dot{C}a\,\overline{U}v$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, brillante : dans une solution très-étendue, il se dépose en aiguilles déliées brillantes. Il contient 24,5 pour cent, ou 4 atomes d'eau de cristallisation. Il ne forme pas de sursels ni de sels doubles avec la potasse et la soude. Nous avons déjà vu comment on emploie ce sel pour distinguer l'acide uvique de l'acide tartrique.

Uvate magnésique, $\dot{M}g\,\overline{U}v$. On l'obtient en dissolvant du carbonate magnésique dans une solution bouillante d'acide uvique, et laissant la liqueur refroidir lentement : le sel cristallise en petits prismes réguliers, droits, rhomboïdaux. Par un refroidissement brusque ou une évaporation prolongée, il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Il s'effleurit à l'air sec, et perd, à + 100°, 4 atomes ou 27,24 pour cent d'eau de cristallisation; il ne perd le cinquième atome d'eau qu'à + 200°, mais sans se décomposer. Il renferme en tout 34,25 pour cent d'eau. A + 19°, 1 partie de sel exige 120 parties d'eau pour se dissoudre ; il se dissout dans une quantité moindre d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Il se dissout dans de l'acide uvique, mais la liqueur ne dépose que du sel neutre et des cristaux d'acide libre, qui se déposent séparément. En saturant les suruvates alcalins à la température de l'ébullition par du carbonate magnésique, il ne se dépose, par le refroidissement, que du sel magnésique; mais, par l'évaporation prolongée de la liqueur, les sels restent en combinaison, et on obtient une masse sirupeuse qui se prend peu à peu, par le refroidissement, en un sel double amorphe, d'où l'eau, même par l'ébullition, ne tire qu'une très-petite quantité d'uvate alcalin.

Uvate manganeux, $\dot{M}n\,\overline{U}v$. En traitant de l'acétate manganeux par de l'acide uvique et évaporant la liqueur, on obtient l'uvate manganeux en petits cristaux d'un jaune blanchâtre, inaltérables à l'air, même à + 100°. Ils sont peu solubles dans l'eau, très-solubles dans les acides aussi bien que dans les alcalis, même

dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque. Les solutions alcalines ne sont pas précipitées par les acides, de même que les solutions acides ne le sont pas par les alcalis.

Uvate ferrique, $\dddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{U}}\text{v}^3$. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans de l'acide uvique libre, et séparant, par la filtration, le sous-sel qui s'était formé en même temps : par l'évaporation de la liqueur, il se réduit en une masse brune amorphe, facile à réduire en poudre, très-soluble dans l'eau, et non précipitable par les alcalis. Avec la potasse, il donne un sel double qui, après l'évaporation, présente l'aspect d'une masse d'un brun foncé, granulée et déliquescente. Il est soluble dans l'acide uvique ; la potasse le dissout en bleu verdâtre, et la solution laisse, par le refroidissement, déposer un précipité vert brun.

Uvate cobaltique, $\dot{\text{C}}\text{o}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. Préparé comme le sel manganique, il présente l'aspect d'une croûte cristalline rouge pâle, qui ne se dissout que faiblement dans l'eau froide ainsi que dans l'eau bouillante, à moins qu'on n'y ajoute de l'acide uvique. La potasse caustique le dissout avec une belle couleur violette ; la solution ne s'altère pas par l'ébullition, et en l'étendant d'eau il se dépose un précipité bleu sale, pendant que la liqueur s'éclaircit.

Uvate niccolique, $\dot{\text{N}}\text{i}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. Préparé de la même manière, il cristallise en groupes d'aiguilles quadrangulaires vertes, et s'effleurissant lentement à l'air et très-rapidement à + 100°. Il est peu soluble dans l'eau, à moins qu'on n'y ajoute de l'acide uvique. Il se dissout dans la potasse avec une couleur verte. Il renferme 30,2 pour cent, ou 5 atomes d'eau.

Ces deux sels présentent la même réaction avec l'uvate potassique qu'avec l'uvate magnésique.

L'*uvate zincique*, $\dot{\text{Z}}\text{n}\,\overline{\text{U}}\text{v}$, forme un précipité blanc, gélatineux, tenace, difficile à dessécher.

L'*uvate stanneux*, $\dot{\text{S}}\text{n}\,\overline{\text{U}}\text{v}$, est très-soluble, et cristallise en prismes incolores.

L'*uvate plombique*, $\dot{\text{P}}\text{b}\,\overline{\text{U}}\text{v}$, s'obtient cristallisé, en versant goutte à goutte une solution d'acide uvique dans une solution chaude de sucre de plomb, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre. Par le refroidissement, le sel cristallise en grains brillants et quelquefois en aiguilles déliées. Il ne contient pas

d'eau de combinaison, mais il décrépite très-violemment par la chaleur, pendant qu'il tombe en poudre. A froid, ce sel tombe en une poudre cristalline. Il se dissout dans la potasse caustique aussi bien que dans l'ammoniaque caustique.

Uvate cuivreux, $\dot{C}u\,\overline{U}v$. On l'obtient en faisant digérer l'acide uvique dans un flacon rempli d'oxyde cuivreux et bien bouché. Il est assez soluble dans l'eau, et se dépose, par le refroidissement, en prismes incolores, rhomboïdaux. Il s'oxyde à l'air, en se transformant en sous-uvate cuivrique.

Uvate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{U}v$. Préparé comme le sel manganique, il cristallise en petites aiguilles quadrangulaires d'un bleu clair, peu solubles dans l'eau. Il contient 14,5 pour cent ou 2 atomes d'eau. D'après les expériences de *Werther*, l'uvate cuivrique se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre vert jaunâtre; et, mêlant une solution chaude, concentrée d'acide uvique, avec une solution chaude de sulfate cuivrique, le sel se dépose peu à peu en cristaux d'un vert pâle, bien formés. Avec l'eau et les alcalis, il se comporte comme le tartrate cuivrique. Une solution saturée dans de la soude caustique laisse, quand on y verse de l'alcool, déposer autour des parois du vase des cristaux aciculaires d'un bleu foncé, pendant qu'il se produit au fond de la liqueur des cristaux en tables d'un bleu clair. Il est facile de distinguer les cristaux tant par leur forme que par leur couleur. Malgré les différences indiquées, ils ont la même composition, savoir : $\dot{N}a\,\overline{U}v + \dot{C}u\,\dot{H} + 3\,\dot{H}$.

Ce sel se dissout difficilement dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau bouillante, et il supporte une ébullition prolongée sans qu'il s'y forme de l'acide cuivreux. Mais quand on y ajoute de l'alcali en excès, il se forme, par une ébullition prolongée, de l'oxyde cuivreux, bien qu'à froid ce changement ne s'effectue pas même à la longue.

Il se forme un autre sel quand on verse de l'alcool sur la solution de l'uvate cuivrique dans de la soude caustique incomplétement saturée. Le sel qui se dépose est en octaèdres réguliers, magnifiques, d'un bleu foncé, qui paraissent être composés de $3\,\dot{N}a\,\overline{U}v + \dot{C}u\,\dot{H}$.

Le carbonate sodique se comporte avec l'uvate cuivrique comme avec le tartrate cuivrique; il les décompose, mais sans produire

de sel cristallisé. L'alcool en sépare un sel double, contenant du sous-uvate cuivrique : il y a 1 atome de soude pour 5 atomes d'oxyde cuivrique. On n'en a pas exactement déterminé la composition.

L'*uvate cuivrique* donne avec la *potasse* un sel double soluble dans l'eau : la solution est bleue, et dépose, par l'évaporation, une croûte saline, amorphe, bleue, qui n'est pas plus soluble que le sel magnésique double dans l'eau, tant froide que bouillante.

Uvate mercureux, $\dot{\text{Hg}}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, pesante, qui ne tarde pas de devenir d'un gris brun au soleil.

Uvate argentique, $\dot{\text{Ag}}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. C'est, comme le précédent, un précipité blanc, noircissant à la lumière. Il renferme 1 atome d'eau. Sa solution ammoniacale donne, par l'évaporation, un dépôt d'argent métallique qui se ramasse quelquefois à la surface de la liqueur, sous forme d'une pellicule métallique brillante. Le tartrate offre le même phénomène. Mais quand on mêle le sel argentique avec le sel potassique, il n'y a pas de réduction de métal, et, par l'évaporation, le sel double se dépose en petits cristaux.

Uvate chromique, $\dddot{\text{Cr}}\,\overline{\text{U}}\text{v}^3$. Obtenu en traitant l'hydrate chromique par l'acide uvique, il forme une solution violette acide qui, après l'évaporation, laisse une masse cristalline violette, soluble dans l'eau. L'alcool en précipite un sous-sel violet, qui noircit par la dessiccation et ne se dissout dans l'eau que par l'addition de l'acide uvique. Avec la potasse, il donne un sous-sel très-soluble qui, après l'évaporation, laisse une masse amorphe d'un violet foncé presque noir. La solution verdit par la potasse, et est complétement précipitée par l'hydrate calcique.

Uvate antimonique, $\dddot{\text{Sb}}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. Il ressemble tout à fait au tartrate correspondant.

Uvate antimonico-potassique, $\dot{\text{K}}\,\overline{\text{U}}\text{v} + \dddot{\text{Sb}}\,\overline{\text{U}}\text{v}$. On l'obtient en saturant une solution de suruvate potassique bouillante avec de l'oxyde antimonique. Par l'évaporation, le sel cristallise en prismes à quatre pans, à base rhomboïdale et à sommet quadrièdre, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation qui s'en vont par la chaleur. Chauffé à + 200°, il s'altère comme le tartrate double, en perdant 1 atome d'eau, qu'il reprend au contact de l'eau.

Les autres sels doubles d'acide uvique et d'oxyde antimonique n'ont pas été préparés.

On n'a pas non plus examiné si l'acide uvique forme un sel double avec la potasse et l'acide antimonique. On assure qu'après la cristallisation du sel double avec l'acide antimonique, on obtient quelquefois un autre sel en aiguilles fines, transparentes, devenant d'un blanc laiteux par la chaleur; mais on ne l'a pas examiné davantage.

Les *arsénio-uvates alcalins* ont été étudiés par *Werther*. La préparation de ces sels est difficile, et ne réussit pas toujours. Il les obtient le mieux en traitant une solution bouillante d'uvate alcalin neutre, d'abord avec un peu d'acide arsénieux, puis avec de l'acide uvique; et ainsi alternativement jusqu'à ce qu'il se soit formé une quantité suffisante de sel, pendant qu'il reste toujours un grand excès de sursel dans la liqueur. (*Werther* n'a pas essayé, ce qui cependant paraît être la méthode la plus facile, de saturer l'acide uvique par une solution d'arsénite potassique.) Par l'évaporation, le sursel et le sel double se déposent, mais séparément.

Le *sel double potassique*, $\dot{K}\,\bar{U}v$, $\dddot{As}\,\bar{U}v + 3\,\dot{H}$, forme de grands cristaux réguliers, d'un éclat nacré, à forme bien déterminable, qui ne tardent pas à s'effleurir et à perdre 4,23 pour cent d'eau à + 100°. Le restant de l'eau ne s'en va qu'entre + 155° et + 170°. Il supporte une température de + 250° sans s'altérer. A + 255°, il se dégage de l'eau et des produits empyreumatiques. Le sel anhydre se dissout dans une très-petite quantité d'eau chaude, mais on ne saurait pas évaporer la solution jusqu'à cristallisation; car autrement il se dépose du sursel potassique, pendant que de l'acide arsénieux reste dans l'eau mère, qu'on aurait dû examiner de plus près pour s'assurer si ce n'est pas une combinaison de sel neutre avec l'acide arsénieux, comme pour la combinaison cuivrique avec l'uvate sodique. Le sel se dissout à + 16° dans 7,96 parties d'eau.

Le *sel double sodique*, $\dot{Na}\,\bar{U}v + \dddot{As}\,\bar{U}v + 5\,\dot{H}$, s'obtient plus facilement que le précédent: il ne se dépose en même temps qu'une très-petite quantité de sursel. Il renferme 14,889 pour cent d'eau, dont 10,65 pour cent, ou 4 atomes, s'en vont à + 100°; le cinquième atome n'est expulsé qu'à + 130°. Il forme de

gros cristaux nacrés, non efflorescents à l'air, et solubles à + 19° dans 14,6 parties d'eau.

Le *sel double ammonique*, $\dot{A}m\,\overline{U}v + \dddot{A}s\,\overline{U}v + \dot{H}$, se dépose en cristaux nettement formés, efflorescents, et solubles dans 10,62 parties d'eau. Par l'évaporation de la liqueur, il se décompose comme le sel potassique. Au-dessus de + 100°, l'ammoniaque se dégage avec l'eau.

Fresenius a trouvé que l'acide uvique forme, avec la potasse et l'acide borique, ainsi qu'avec la soude et l'acide borique, comme l'uvate potassique avec le borax, des combinaisons tout à fait analogues à celles que donne l'acide tartrique.

On n'a pas encore examiné les *transformations de l'acide uvique*, obtenues au moyen des réactifs. La distillation sèche donne naissance à des acides nouveaux, analogues à ceux que produit l'acide tartrique, et dont il va être question.

Selon *Laurent*, on obtient un ammate ammonique en humectant de l'acide tartrique anhydre ou de l'acide uvique avec de l'alcool anhydre, et saturant ensuite par du gaz ammoniac sec. Cet ammate ammonique est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'eau qu'on y ajoute; il se compose de $\dot{A}m\,C^4H^4O^5 + NH^3\,C^4H^4O^4$. On n'a pas cherché si l'un et l'autre acides donnent un acide ammique identique, ou de deux modifications différentes. La solution du sel ammonique n'est pas précipitée par une solution de chlorure calcique.

ACIDE PYRUVIQUE (*Acide pyroracémique*).

Je découvris cet acide en 1834, à l'occasion d'un examen comparatif de l'acide uvique et de l'acide tartrique. Avant moi, *Pelouze* avait obtenu le même acide par la distillation de l'acide tartrique; mais, le prenant pour de l'acide acétique, il ne l'étudia pas davantage. J'ignore si cet acide fut plus tard étudié par d'autres chimistes. Ses propriétés, tout à fait singulières, méritent qu'on s'en occupe d'une manière plus détaillée.

Cet acide se produit dans la distillation sèche tant de l'acide tartrique que de l'acide uvique effleuri. On introduit l'acide dans une cornue de verre tubulée, et munie d'un récipient également tubulé; on fait chauffer la cornue au bain de sable, dans un

fourneau dont on puisse régler la température avec quelque certitude. L'acide entre en fusion, se boursoufle, et devient jaune, puis brun, et enfin noir. La température ne doit pas dépasser + 200°, au moins dans le commencement de l'opération. La masse fondue se boursoufle sans interruption, et menace de sortir de la cornue. On prévient cet accident en ouvrant la tubulure, et en remuant la masse avec un gros fil de cuivre ou de platine; après quoi la masse se raffaisse, et la distillation peut être continuée. Lorsqu'on néglige cette précaution, il arrive souvent que la masse quitte le fond de la cornue et s'attache à la voûte, de sorte que la distillation est retardée; et si, pour l'accélérer, on augmente la température, la masse entre même dans le col. C'est pourquoi il faut y bien faire attention, et remuer très-souvent la masse. Il distille d'abord un liquide incolore, doué d'une odeur acide particulière, mais dans laquelle il est très-aisé de reconnaître celle de l'acide acétique. Il se développe en même temps un courant non interrompu de gaz acide carbonique, qui entraîne une portion d'acide acétique et d'acide pyruvique à l'état de vapeur. Le produit de la distillation prend ensuite une teinte jaune qui devient de plus en plus foncée, mais qui ne passe jamais au brun, si, vers la fin, la température ne dépasse pas + 220°. Le résidu, dans la cornue, finit par devenir noir comme du charbon, perd sa ténacité, bout sans se boursoufler; et s'il ne se dégage plus rien à + 220°, et que le résidu noir soit demi-fluide, l'opération se trouve achevée. Si on élevait la température au-dessus de ce terme, le résidu serait également décomposé en gaz combustibles qui se dégageraient, en huile pyrogénée et en un liquide brun qui se mêleraient au produit de la distillation, et le rendraient très-difficile à purifier. Après le refroidissement, ce résidu est dur et légèrement poreux, a l'aspect du charbon, est insoluble dans l'eau, mais soluble en grande partie dans l'alcool, surtout à chaud, et davantage encore dans les carbonates alcalins, qui laissent une poudre noire silicifère, dont le contenu en silice provient de la cornue. Ce résidu noir est composé de plusieurs substances électro-négatives, dont les unes sont noires et les autres brunes; elles appartiennent à la classe des acides faibles, sont difficiles à séparer les unes des autres, et n'ont été que peu examinées jusqu'à ce jour.

L'acide distillé est sensiblement exempt d'huile pyrogénée; mais le produit qui passe à la fin se trouble quand on l'étend

d'eau. L'odeur qu'il exhale est semblable à celle du vinaigre, mais en même temps empyreumatique; il a une saveur acide et brûlante, une couleur jaune, et a la consistance de l'acide sulfurique. La portion qui passe en dernier lieu est tellement concentrée, que son poids spécifique peut s'élever à 1,28. Il contient d'autant moins d'acide acétique et il répand une odeur d'autant moins acide, qu'il est moins concentré. Il renferme des traces d'un corps plus volatil et plus léger que l'eau (probablement de l'acétone), de l'acide acétique, de l'acide pyroruvique, de l'acide pyrotartrique et plusieurs matières particulières tant extractives que résineuses. Pour séparer les acides volatils, on fait distiller le tout au bain-marie, avec la précaution de ne pas luter le récipient, parce qu'il se dégage de l'acide carbonique. La distillation marche très-lentement, et il reste à la fin un sirop brun foncé, qui donne quelquefois des cristaux d'acide pyrotartrique en refroidissant. Mêlé avec de l'eau, ce sirop se trouble en déposant une substance résineuse.

Cependant l'acide distillé au bain-marie n'est pas incolore, et on ne peut même l'obtenir à l'état incolore par la distillation dans le vide; il paraît qu'on ne peut le distiller, ni même l'évaporer, sans qu'il se décompose partiellement : c'est pourquoi lorsqu'on le distille, il laisse toujours un sirop brun, qui ne diffère de celui dont il vient d'être question qu'en ce qu'il ne s'y produit point de cristaux d'acide pyrotartrique. L'acide distillé au bain-marie consiste principalement en acide acétique et en acide pyruvique. La théorie indique qu'il pourrait également s'y trouver de l'acide formique : cependant j'ai eu beau le faire bouillir avec des sels de platine, d'argent ou de mercure, jamais ces métaux n'ont été réduits, comme ils auraient dû l'être s'il y avait eu de l'acide formique.

Pour obtenir l'acide pyruvique pur et exempt d'acide acétique, on le sature avec du carbonate plombique récemment précipité et encore humide, qui s'y dissout d'abord sans résidu; mais après quelque temps le sel plombique commence à se précipiter sous la forme de petits grains fins, qui finissent par remplir toute la masse. On continue l'addition du carbonate plombique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique; mais il faut opérer à froid, sans quoi l'acide serait altéré sur-le-champ. Le sel plombique ne se précipitant pas tout de suite d'une manière complète, on laisse reposer la masse pendant 24 heures dans un endroit froid;

ensuite on recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide, dans laquelle le sel est légèrement soluble. On laisse l'eau mère s'évaporer spontanément ou dans le vide, sur l'acide sulfurique; l'acide acétique se volatillise, et il reste un pyruvate plombique incolore, acide et gommeux. Si ce sel a pris une teinte jaune pendant l'évaporation, on n'en obtient plus d'acide pur. — Le pyruvate plombique est mêlé avec une très-petite quantité d'eau, et décomposé par l'acide sulfhydrique; la dissolution acide est évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique. Immédiatement après la décomposition du sel, elle est parfaitement incolore; mais elle devient jaunâtre pendant qu'elle s'évapore.

L'acide ainsi obtenu forme un sirop épais, qui ne cristallise ni ne se concentre davantage, quelque long temps qu'on le laisse séjourner dans le vide sur l'acide sulfurique. A froid, il est inodore; chauffé, il exhale une odeur faible, mais acide, piquante, semblable à celle de l'acide muriatique. Il donne une saveur acide et âcre, avec un arrière-goût amer. Il se mêle en toute proportion avec l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide pyruvique anhydre, c'est-à-dire, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone . . .	6	45,612
Hydrogène . .	6	3,789
Oxygène . . .	5	50,799

Poids atomique : = 988,16; formule : $C^6 H^6 O^5 = {}_p Uv$. On ne peut pas l'obtenir à l'état anhydre, et il est probable que l'acide sirupeux est formé par $\dot{H}\,{}_p\overline{U}v$, bien que cela n'ait pas été démontré par des expériences.

L'acide pyruvique se compose de 2 atomes d'acide tartrique ou uvique, par l'élimination de 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'eau, et il reste 1 atome d'acide pyruvique. Les corps qui se forment secondairement sont sans doute des produits de décomposition de l'acide pyruvique; car on les obtient aussi quand on essaye de distiller l'acide pyruvique par l'ébullition, comme cela arrive dans la préparation de l'acide tartrique ou uvique.

Pyruvates. L'acide pyruvique se combine avec les bases pour former des sels, dont plusieurs cristallisent très-bien; mais l'acide se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, même quand il est combiné avec les bases énergiques; aussi ne doit-il pas être étendu quand on l'emploie pour saturer des bases, parce qu'il devient sur-le-champ jaune ou brun dans cette opération. Ces sels ont en outre la propriété de pouvoir exister sous deux modifications, dont je désignerai l'une par le nom de *modification cristalline*, et l'autre par celui de *modification gommeuse.* La première se forme lorsqu'on exclut le concours de la chaleur; et on est d'autant plus sûr de l'obtenir, qu'on peut préparer le sel à une température plus basse. La dernière se produit quand on fait bouillir une solution étendue du sel, et qu'on l'évapore ensuite. Le moyen le plus sûr de l'obtenir consiste à faire l'évaporation au moyen de la chaleur; mais cette modification se produit également par l'évaporation spontanée, si la transformation s'est opérée convenablement durant l'ébullition. Avec quelques sels, par exemple avec ceux des terres alcalines, on l'obtient au moyen d'une chaleur très-douce; et je ne sache pas qu'on puisse ramener ces sels de la modification gommeuse à la modification cristalline. Si l'on prend un sel à modification cristalline et qu'on le dissolve jusqu'à refus dans l'eau bouillante, le plus souvent une partie du sel se prend de nouveau en cristaux par le refroidissement; de sorte que, pour opérer la transformation d'une manière complète, il faut décidément que la solution qu'on fait chauffer soit un peu étendue. Les sels secs des deux modifications ne supportent pas l'action de la chaleur sans jaunir. Il y en a plusieurs qui jaunissent à + 100°; d'autres supportent cette température; mais ils deviennent tous jaunes à + 120°. Ils prennent par ce moyen une couleur jaune citrine, qui passe à un beau jaune orangé par l'action d'une chaleur plus forte. Ce changement est le même que celui que l'acide hydraté éprouve sous l'influence de la chaleur, excepté qu'avec une base aussi faible que l'eau il s'opère beaucoup plus complétement. Les sels secs de ces acides sont, il est vrai, décomposés par l'acide sulfurique concentré; mais l'acide pyruvique ne peut point en être distillé. Le mélange s'échauffe peu, ou ne s'échauffe point du tout. Chauffé légèrement, il donne une odeur acide et piquante, analogue à celle du gaz acide muriatique très-étendu. Lorsqu'on le distille au bain-marie, il passe une petite

quantité d'acide pyruvique non décomposé; mais la masse devient brune-noire, et la majeure partie de l'acide se décompose à une température inférieure de beaucoup au point d'ébullition. Lorsqu'on opère la distillation au bain de sable, et qu'on ne l'interrompt que lorsqu'il ne passe plus rien, on obtient un mélange d'acide acétique et d'acide pyruvique, et un résidu salin, lequel, traité par l'eau, laisse une masse noire, pareille à celle qui se produit dans la distillation sèche de l'acide pyruvique. La majeure partie des sels que cet acide forme avec les oxydes métalliques ou avec les terres proprement dites sont solubles dans les alcalis tant caustiques que carbonisés.

Les pyruvates sont en général peu solubles dans l'alcool, et ils s'y dissolvent d'autant moins qu'il est plus concentré; toutefois plusieurs d'entre eux sont légèrement solubles même dans l'alcool absolu, mais ils sont insolubles dans l'éther. Un de leurs caractères distinctifs à l'état dissous est qu'ils deviennent d'un rouge foncé lorsqu'on y verse goutte à goutte une solution d'un sel ferreux, ou qu'on y introduit une parcelle d'un cristal de sulfate ferreux. Un cristal de sulfate cuivrique opère, dans une solution qui ne soit pas très-étendue, un précipité presque blanc, lequel toutefois n'apparaît qu'au bout de quelques heures.

L'acide pyruvique est un acide plus fort que l'acide acétique; il élimine ce dernier par l'évaporation, et il s'approprie la base des acétates solubles, quand il peut former avec elle un sel insoluble.

Il produit, avec la plupart des bases, des sels qui, à l'état sec, constituent une substance translucide, gommeuse, qui rougit le papier de tournesol, mais ne donne pas de saveur très-aigre. Beaucoup d'entre eux, surtout ceux qui, à l'état neutre, ne peuvent se dissoudre, sont décomposés par l'eau; d'autres ne sont pas décomposés par l'eau, mais ils le sont par l'alcool; d'autres enfin, par exemple ceux qui ont pour base un alcali, ne se décomposent pas même par l'alcool, qui se borne à dissoudre l'acide non combiné.

Pyruvate potassique, $\dot{K}_p\overline{U}v$. Il est déliquescent. Évaporé sur de l'acide sulfurique, il donne un amas de petites écailles cristallines qui disparaissent de nouveau à l'air. Lorsqu'on fait bouillir doucement une solution un peu étendue, et qu'on l'éva-

pore ensuite sur de l'acide sulfurique, elle se dessèche en une masse transparente, incolore, fendillée et gommeuse, qui attire l'humidité de l'air.

Pyruvate sodique, $\dot{N}a_{p}\overline{U}v$. Il cristallise par l'évaporation spontanée. Une eau mère, contenant de l'acétate sodique, le fournit sous la forme de grands prismes aplatis, qui sont coupés à angles droits aux extrémités, et se croisent souvent sous le même angle. Les cristaux n'acquièrent pas le même volume au sein d'une solution exempte de cette eau mère étrangère. Obtenus par ce moyen, ils se présentent tantôt sous la forme de tables rectangulaires, tantôt sous celle de longues feuilles prismatiques, tronquées obliquement aux extrémités. Les cristaux sont un peu flexibles, et lorsqu'on les écrase entre les doigts, leur poudre est douce au toucher comme celle du talc. Ils ne contiennent point d'eau combinée, et ne jaunissent pas à 100°. Ce sel est soluble dans l'eau. La solution saturée à l'ébullition se prend, par le refroidissement, en une masse de cristaux qui laissent entre eux des vides d'où l'eau mère s'écoule. Il est très-légèrement soluble dans l'alcool anhydre et bouillant; la solution ne dépose rien par le refroidissement. Plus l'alcool est hydraté, plus il dissout de sel; cependant une solution saturée à froid peut être précipitée par l'alcool de 0,833, de manière qu'il ne reste plus que peu de sel dans la liqueur. Cette propriété fournit le moyen de le débarrasser de l'acétate sodique avec lequel il peut être mêlé.

La modification gommeuse s'obtient en évaporant sur de l'acide sulfurique une solution très-étendue du sel, après l'avoir fait bouillir. Il prend alors la forme d'une masse fendillée, incolore et limpide comme de l'eau. Évaporé à l'aide de la chaleur, il devient toujours jaune; mais, dans l'un et l'autre cas, il produit de nouveau des cristaux, lorsqu'on l'expose pendant quelque temps à l'air. Je ne saurais dire avec certitude si cette cristallisation est due à un retour à la modification cristalline, ou bien s'il faut l'attribuer à ce que le passage à la modification gommeuse ne s'est pas opéré d'une manière complète; auquel cas la partie non gommeuse aurait d'abord été empêchée de cristalliser, mais se serait ensuite prise peu à peu en cristaux, après le ramollissement de la gomme par le contact de l'air. Toutefois j'ai plus de confiance dans la dernière hypothèse que dans la première, parce que l'ébullition produit rarement la transition assez complétement pour

que, par exemple, le sulfate cuivrique ne puisse séparer une portion de sel cuivrique à l'état cristallin d'une solution concentrée au moyen de la chaleur.

Lorsqu'on broie le sel sodique neutre avec de l'acide pyruvique un peu concentré, il s'y combine en produisant un *sursel;* celui-ci ne tarde pas à se prendre en une gelée transparente, et à se dessécher en une masse fendillée qui se détache du verre. Lorsqu'on traite le sel sec par l'alcool, celui-ci extrait l'acide en excès, et laisse une poudre blanche, légère et gonflée, qui donne une saveur amère et très-faiblement aigrelette, mais qui rougit fortement le papier de tournesol. En redissolvant cette poudre pour évaporer de nouveau la solution, on obtient une masse blanche et fendillée.

Pyruvate lithique, $\dot{L}\,{}_{p}\overline{U}v$. Il est peu soluble, et se prend en une croûte formée de grains cristallins. Sa solution presque saturée peut être évaporée par la chaleur, sans devenir jaune ou gommeuse; mais lorsqu'on prend une solution très-étendue et qu'on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité, on obtient un sel gommeux, incolore, dur, mais non fendillé, qui se dissout plus facilement dans l'eau que le sel cristallin.

Pyruvate ammonique, $\dot{A}m\,{}_{p}\overline{U}v$. Il s'obtient difficilement à l'état solide. Après l'évaporation spontanée, il laisse une masse jaune, déliquescente, d'une saveur extrêmement amère, qui n'est ni âcre ni piquante, comme celle d'un sel d'ammoniaque, mais semblable à celle du corps amer qu'on obtient en distillant l'acide au bain-marie. Cette masse est insoluble dans l'éther, et presque insoluble dans l'alcool anhydre; mais la potasse caustique en dégage beaucoup d'ammoniaque.

Pyruvate barytique, $\dot{B}a\,{}_{p}\overline{U}v$. Il cristallise en écailles grandes, larges et brillantes, qui n'éprouvent point d'altération de la part de l'air. Il est assez soluble dans l'eau, et contient 5,45 ou 1 atome d'eau de cristallisation; celle-ci se dégage à 100°, après quoi le sel a un aspect mat et blanc de lait. Pour peu qu'on chauffe le sel dissous, il perd sa faculté de cristalliser; puis il donne une masse gommeuse, qui, desséchée à l'air, contient 10,33 pour cent ou 2 atomes d'eau, et se dissout très-difficilement, même dans l'eau bouillante.

Pyruvate strontique, $\dot{S}r\,{}_{p}\overline{U}v$. Moins soluble que le sel précédent.

Évaporé spontanément, il se prend en une masse cristalline. Délayé dans l'eau, ce sel sec prend un éclat satiné. Sa solution saturée à la température de l'ébullition cristallise, par le refroidissement, en paillettes douées du même éclat. Il contient 12 pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation. La modification gommeuse forme un sel incolore, transparent, qui se fendille et tourne au blanc de lait par l'action d'une douce chaleur; après quoi il ne contient plus d'eau combinée.

Pyruvate calcique, $\dot{C}a\ {}_p\overline{U}v$. Il se prend, à la surface de la liqueur, en une pellicule composée de grains cristallins, qu'on peut faire cristalliser de nouveau en les dissolvant dans l'eau froide, et en laissant la solution s'évaporer spontanément à une basse température; mais la moindre chaleur, même celle de la main, suffit pour faire passer le sel à l'état gommeux. Il n'existe pas de sursel dont l'éther ne puisse extraire tout l'excès d'acide.

Pyruvate magnésique, $\dot{M}g\ {}_p\overline{U}v$. Il serait difficile de l'obtenir autrement que sous la modification gommeuse. Cependant il donne quelques indices de cristaux grenus à la surface. Il jaunit facilement sous l'influence d'une douce chaleur. Les sels des terres alcalines sont précipités par les carbonates alcalins, sans que le précipité se redissolve.

Pyruvate aluminique, $\ddot{\dot{A}}l\ {}_p\overline{U}v^2$. Il se dessèche en un sirop qui reste mou. L'hydrate aluminique employé en excès donne un soussel gonflé et gélatineux. La solution du sel n'est précipitée ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins.

Pyruvate glucique, $\ddot{\dot{G}}\ {}_p\overline{U}v^2$. Il se dessèche en une masse transparente, fendillée, et douée d'une saveur douce. L'excès de la glucyne se transforme en un soussel. Le sel dissous n'est précipité ni par les alcalis caustiques ni par les alcalis carbonatés.

Pyruvate yttrique, $\dot{Y}\ {}_p\overline{U}v$. Il se dessèche en une masse claire, dure, non fendillée, d'une saveur sucrée. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il s'en dépose une partie sous la forme de flocons blancs, et le sel dissous se dessèche de nouveau en une masse gommeuse. La manière la plus avantageuse de préparer le sel yttrique neutre consiste à mêler du chlorure yttrique dissous avec une solution concentrée de pyruvate sodique; le sel se prend alors, au bout de quelques heures, en une écorce composée de grains blancs. Il n'est pas très-soluble dans l'eau. La solution est

précipitée par les alcalis tant caustiques que carbonatés, mais le précipité se redissout dans un excès du réactif employé.

Le *pyruvate zirconique*, $\ddot{Z}r\ {}_{p}\overline{U}v^{3}$, est soluble dans l'eau. La solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque caustique.

Le *pyruvate thorique*, $\dot{T}h\ {}_{p}\overline{U}v^{3}$, se comporte de même.

Par l'évaporation spontanée, le *pyruvate manganeux*, $\dot{M}n\ {}_{p}\overline{U}v$, donne une masse d'un blanc de lait, cristallisée irrégulièrement, et composée de petites paillettes cristallines tout à fait semblables au sel strontique. Une fois séparé, le sel se dissout difficilement dans l'eau; et lorsqu'on remue la liqueur, les paillettes cristallines lui donnent un aspect luisant. Le sel est plus soluble dans l'eau chaude, et il passe à l'état gommeux par l'évaporation à l'aide de la chaleur. Il brunit facilement; mais la majeure partie du sel coloré ne se dissout pas lorsqu'on traite de nouveau la masse par l'eau. Le sel gommeux est très-soluble dans l'eau.

Pyruvate ferreux, $\dot{F}e\ {}_{p}\overline{U}v$. On l'obtient à l'état cristallin, en introduisant un cristal de sulfate ferreux dans une solution froide et presque saturée du sel sodique, et en versant de l'huile à la surface de la liqueur, pour prévenir la formation d'un soussel ferrique. La liqueur devient sur-le-champ rouge foncée, et, au bout de 24 heures, elle est remplie de grains cristallins d'une couleur rouge plus claire que celle de la liqueur. L'eau mère rouge contient une portion de sel ferreux, peut-être à l'état de sel double. On peut délivrer les grains cristallins de cette eau mère par de l'eau froide, dans laquelle ils sont peu solubles. Le sel lavé, débarrassé de l'eau par l'expression, et desséché sur de l'acide sulfurique, a une belle couleur rouge de chair, à peu près comme un sel cobaltique, et n'éprouve pas d'altération, à l'état sec, de la part de l'air. Il est très-peu soluble dans l'eau; la solution tourne au jaune, donne la même saveur que les sels ferreux, et produit avec l'ammoniaque un précipité gris ou bleu gris.

Il s'obtient à l'état gommeux, en dissolvant du fer au moyen de la chaleur dans l'acide un peu étendu et couvert d'une couche d'huile. La dissolution s'opère lentement, et elle prend peu à peu une couleur rouge tellement foncée, qu'elle paraît tout à fait opaque. Quand tout dégagement de gaz hydrogène a cessé, la liqueur est épaisse, et elle a une saveur douceâtre et astringente. A chaud, elle se dessèche en une masse molle qui durcit par le re-

froidissement. Elle a une couleur presque noire. Elle se redissout aussi bien dans l'alcool que dans l'eau, en communiquant à ces véhicules une couleur rouge foncée; et quand on évapore par le secours de la chaleur la solution quelque peu étendue, il se précipite un soussel ferrique, tandis qu'il se forme, dans la liqueur, un sel ferrique neutre, dont la couleur est beaucoup plus claire.

Pyruvate ferrique, $\dddot{F}e\,{}_p\overline{U}v^3$. Préparé en saturant l'acide au moyen de l'hydrate ferrique encore humide, il a la couleur ordinaire des sels ferriques. Il se dessèche en une masse rouge, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque caustique. Abandonné à l'évaporation spontanée, le mélange donne un sirop visqueux, qui reproduit avec l'eau une solution claire, et ne développe point d'ammoniaque avec les alcalis fixes. Le sel ferrique n'est troublé ni par la potasse, ni par la soude, ni par les carbonates de ces alcalis. Au contraire, le sel ferrique qui se forme, par l'oxydation à l'air, quand on évapore le sel ferreux gommeux, donne un précipité brun fort peu soluble, dans un excès du corps précipitant. Le *soussel ferrique* qui se précipite, lorsque le sel ferreux s'oxyde à l'air, ressemble, pour l'aspect, à de l'oxyde ferrique précipité. L'ammoniaque caustique le dissout en prenant une couleur rouge foncée.

Pyruvate cobaltique, $\dot{C}o\,{}_p\overline{U}v$. Lorsqu'on introduit des morceaux de carbonate cobaltique dans l'acide pur, le sel se dissout avec effervescence, et l'on obtient une liqueur rouge, qui dépose une poudre grenue et couleur de rose, à mesure qu'elle approche du degré de saturation. Une fois précipité, ce sel est très-peu soluble dans l'eau froide, même aiguisée d'acide pyruvique. Mais en favorisant l'action de l'eau par la chaleur, on obtient une solution rouge pâle, qui laisse, après l'évaporation, un sel rouge, gommeux, fendillé, et très-soluble dans l'eau. Le même sel s'obtient en dissolvant du carbonate cobaltique dans l'acide étendu et bouillant; et ce moyen est le plus avantageux pour l'obtenir en grande quantité. Le sel cobaltique est insoluble dans les alcalis fixes, tant caustiques que carbonatés.

Pyruvate niccolique, $\dot{N}i\,{}_p\overline{U}v$. Dans l'une et l'autre modification, il se comporte absolument comme le sel cobaltique, avec cette seule différence qu'il est vert de pomme, et se dissout encore plus difficilement dans l'eau que celui-ci.

Pyruvate zincique, $\dot{Z}n\,{}_{p}\bar{U}v$. Lorsqu'on fait dissoudre du carbonate zincique en fragments dans l'acide pur, le mélange s'échauffe; si l'acide est concentré, il passe ordinairement au jaune: c'est pourquoi il faut le mêler avec un volume d'eau au moins égal au sien. En se dissolvant, l'oxyde zincique produit d'abord une liqueur claire, qui dépose une poudre grenue et d'un blanc de neige, à mesure qu'elle approche de la saturation. L'eau mère laisse, en se desséchant, un sursel incolore, fendillé, gommeux, qui, traité par l'eau, se décompose, et laisse beaucoup de sel neutre. Le sel neutre est très-soluble dans l'eau. A 100°, il ne change ni de poids ni d'aspect; mais à une température plus élevée il prend une couleur jaune de plus en plus foncée, et finit par perdre son eau de cristallisation, dont la quantité s'élève à 18,37 pour cent ou à 3 atomes, et qu'il retient, même dans l'air sec, à 100°. Pour déterminer le contenu du sel en eau, on convertit l'oxyde zincique en sulfate, et, d'après le poids de celui-ci, on détermine la quantité d'eau.

La modification gommeuse s'obtient le mieux en dissolvant du zinc, à une forte chaleur d'étuve, dans l'acide préalablement étendu d'eau, continuant la digestion tant qu'il se dégage encore du gaz hydrogène, et faisant ensuite évaporer la dissolution au bain-marie. On obtient une masse transparente, jaunâtre, qui se redissout facilement dans l'eau. En dissolvant du zinc dans l'acide froid, on obtient une masse épaisse, qui n'est qu'un mélange du sel gommeux dissous avec du sel cristallin précipité, mais qu'il suffit d'évaporer au bain-marie, pour la transformer complétement en sel gommeux.

Pyruvate plombique, $\dot{P}b\,{}_{p}\bar{U}v$. Lorsqu'on ajoute du carbonate plombique à l'acide pyruvique, il se dissout sur-le-champ. Le mieux est de prendre le sel quand il est encore humide. Dès que la masse commence à être saturée, elle dépose une poudre grenue, lourde. Pour débarrasser ce précipité de l'oxyde plombique excédant, on le laisse séjourner 24 heures dans l'eau mère non saturée, qu'on remue de temps à autre, et qui, dans cet intervalle, abandonne une quantité bien plus considérable de sel grenu. On obtient aussi le sel neutre en versant l'acide dans une solution concentrée d'acétate plombique; il ne se forme pas de précipité sur-le-champ, mais au bout de quelques heures la masse s'épaissit en

un magma de sel neutre, qui se sépare sous la forme d'une poudre grenue. Quelque lentement que s'opère la déposition, le sel ne cristallise en aucune façon. On peut le dépouiller de l'eau mère adhérente par le lavage, et il doit être desséché sans l'intervention de la chaleur, quelque faible qu'elle soit. Il produit alors une poudre fine, dépourvue de consistance. Une petite quantité de ce sel se dissout dans l'eau de lavage. Après quelques instants, la solution qui passe dépose, même à chaud, une partie du sel sous la forme d'une croûte blanche qui s'attache si fortement contre le verre, qu'on ne peut l'enlever que par voie de dissolution. Par l'évaporation spontanée, le sel se prend, à la surface, en une pellicule qui se déchire peu à peu, et finit par se transformer en un assemblage de paillettes recourbées, sans trace de cristallisation. Lorsque l'évaporation se fait à chaud, par exemple, entre 50 et 60°, on observe les mêmes phénomènes, si ce n'est que l'écorce et les paillettes prennent alors une couleur jaune. Il n'y a pas jusqu'au sel plombique sec qui ne jaunisse à 100°, sans toutefois diminuer sensiblement de poids. Chauffé à 110°, il devient jaune citrin en perdant une partie de son eau de combinaison, laquelle se dégage complétement à 120°; mais alors le sel est jaune foncé. Il contient 1 atome ou 4,48 pour cent d'eau.

Le sel jaune citron, décomposé par le carbonate sodique, donne du carbonate plombique jaune, ainsi qu'une solution citrine de sel sodique, dont la plus grande partie se trouve dans la modification gommeuse.

La liqueur acide, où le sel plombique granuleux s'était déposé, saturée aussi complétement que possible de carbonate plombique, et soumise à l'évaporation spontanée, donne une masse gommeuse fendillée, acide, et décomposable par l'eau, en laissant un sel neutre insoluble.

On obtient le sel plombique gommeux par double décomposition avec un sel gommeux, par exemple, avec le sel calcique ou barytique, qu'on dissout dans l'eau et qu'on mêle avec de l'acétate plombique. Il se produit sur-le-champ un précipité léger et floconneux qui ne s'agglutine pas.

Souspyruvate plombique, $\dot{P}b^3\,{}_p\bar{U}v + \dot{H}$, ou $\dot{P}b\,\bar{U}v + \dot{P}b^2\,\dot{H}$. On l'obtient en traitant le sel neutre par l'ammoniaque caustique étendue d'eau. Le soussel reste, mais il se dissout en petite quantité

lorsqu'on le lave. La liqueur ammoniacale qui passe d'abord est exempte de plomb, mais l'eau de lavage est troublée par l'acide carbonique de l'air. Toutefois la quantité du sel dissous est très-faible. Le sel obtenu doit être desséché sur de l'acide sulfurique, pour qu'il n'attire point d'acide carbonique. Le sel fut analysé par la combustion; il exhala, dans cette opération, une forte odeur d'urine de souris, qui persista pendant longtemps dans l'appartement.

Pyruvate bismuthique, $\dot{B}i\ {}_{p}\overline{U}v^{3}$. L'oxyde bismuthique calciné et atténué par la lévigation se dissout lentement dans l'acide pyruvique. On obtient une combinaison qui se dessèche en un sirop visqueux, et donne la saveur des sels bismuthiques. L'eau le dissout sans se troubler; la solution n'est précipitée ni par les alcalis caustiques ni par les carbonates alcalins, mais bien par le sulfide hydrique.

Pyruvate uranique, $\dddot{U}\ {}_{p}\overline{U}v^{3}$. Sel soluble dans l'eau, et d'une très-belle couleur jaune.

Pyruvate cuivrique, $\dot{C}u\ {}_{p}\overline{U}v$. Lorsqu'on mêle l'acide avec du carbonate cuivrique, celui-ci se dissout avec une forte effervescence, et colore la liqueur en vert. La liqueur, parvenue à un certain degré de saturation, dépose le sel neutre sous la forme d'un précipité pulvérulent et vert céladon. L'eau mère se dessèche en une gomme verte et claire, qui est un sursel, et qui se décompose lorsqu'on la reprend par l'eau.

Le sel neutre s'obtient aussi en introduisant un grand cristal de sulfate cuivrique dans une solution du sel sodique; peu à peu la masse s'épaissit, en déposant un précipité presque blanc. Ce sel étant fort peu soluble dans l'eau, on peut le laver sans perte considérable. Desséché sans le secours de la chaleur, il est presque blanc; mais après la dessiccation sur de l'acide sulfurique, il commence à tirer sur le bleu; et quand il ne contient plus d'eau hygroscopique, il est bleu clair. Dans cet état il est combiné avec 1 atome d'eau de cristallisation.

Dissous dans l'eau, ce sel donne une saveur cuivreuse; mais il n'a qu'une très-faible nuance de vert. Desséché à la température ordinaire de l'air, il reste sous la forme d'une poudre blanche. Il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante; la solution opérée à cette température a une couleur verte distincte. En l'évaporant

au bain-marie, on obtient le sel à l'état gommeux, et sous la forme d'une masse verte, transparente, fendillée, qui est assez soluble dans l'eau, et dont la solution se dessèche, comme précédemment, en un corps transparent. Le sel cuivrique se dissout dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins, sans indice de précipitation. Évaporée à l'air libre, cette dissolution donne une masse transparente, fendillée, verte foncée, qui se détache aisément du verre. La dissolution dans la potasse caustique est bleue foncée; la dilution y détermine un trouble vert. Lorsqu'on la fait bouillir de manière que l'oxyde cuivrique soit décomposé, l'oxyde cuivrique se dépose sous la forme d'une poudre noire brune.

Pyruvate mercureux, $\dot{H}g\,{}_{,}\overline{U}v$. Il se précipite sous la forme d'un magma blanc, lorsqu'on mêle du nitrate mercureux avec une solution du sel sodique. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante, et il se précipite sans indice de cristallisation. Cependant cette dissolution à l'aide de la chaleur est accompagnée d'une décomposition, par suite de laquelle la partie non dissoute devient grise. La même altération s'opère après quelques instants sans le concours de la chaleur, lorsqu'on mêle du nitrate mercureux avec la solution d'un sel à l'état gommeux.

Pyruvate mercurique, $\dot{H}g\,{}_{,}\overline{U}v$. La meilleure manière de le préparer consiste à ajouter de l'oxyde mercurique en poudre fine à l'acide dilué, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Lorsque l'acide est très-concentré, une portion du sel se dépose longtemps avant que l'acide ait atteint le point de saturation. On laisse la liqueur saturée pendant quelques heures en digestion avec l'oxyde non dissous; après quoi on la filtre. Elle est incolore, et donne une saveur pareille à celle du chlorure mercurique. Soumise à l'évaporation spontanée, elle dépose une croûte blanche de sel neutre; ensuite elle se dessèche en une masse vitreuse, qui tire un peu sur le jaune. Cette masse, qui est un sursel, donne avec l'eau un sel plus acide encore qui se dissout, et un soussel qui se sépare. L'eau décompose également le sel neutre. Lorsqu'on dissout 1 atome de sel sodique dans la solution saturée d'un atome de chlorure mercurique, il ne produit pas de précipité; mais lorsqu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, le sel mercurique se dépose contre les parois du verre, sous la forme d'une croûte blanche. La solution de pyruvate mercurique dans l'eau est pré-

cipitée par les carbonates alcalins; mais le précipité se redissout, quand on ajoute un excès du réactif employé. Dans ce phénomène il se précipite un sel mercureux gris; et si l'on fait évaporer spontanément la liqueur, il se dépose un sel mercureux blanc, dont la quantité devient de plus en plus grande. L'ammoniaque caustique précipite le sel mercurique, et ne redissout plus le précipité. Le *soussel mercurique* obtenu en traitant le sel sec par l'eau, est d'un blanc de neige, gonflé, et insoluble dans l'eau bouillante.

Pyruvate argentique, $\dot{A}g\ {}_{p}\overline{U}v$. La meilleure manière de se le procurer consiste à saturer l'acide pur à froid par de l'oxyde argentique encore humide, récemment lavé, et à ajouter un excès de cet oxyde. Le sel produit se dépose tout de suite sous la forme d'une masse feuilletée et cristalline. Dès que l'acide paraît saturé, on y ajoute de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le sel se soit dissous complétement; on filtre la liqueur à la température de l'ébullition, et on la laisse refroidir dans un endroit obscur. L'expérience réussit d'autant mieux que le refroidissement s'opère plus lentement. Le sel argentique cristallise alors en grandes écailles brillantes et blanches, qui remplissent ordinairement la masse. On peut aussi préparer ce sel en mêlant une solution saturée du sel sodique avec du nitrate argentique neutre. Il ne se précipite pas sur-le-champ; mais après quelques instants la masse se trouve cristallisée d'outre en outre. On sépare l'eau mère, on exprime les cristaux, et, après les avoir dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, on les fait cristalliser de nouveau. J'ai essayé deux fois de préparer le sel au moyen du carbonate argentique; mais toujours une grande partie de l'argent s'est réduite, et le sel non décomposé s'est pris en une croûte grise jaune et cohérente, sans que j'eusse pu l'obtenir à l'état de pureté, comme c'est toujours le cas avec l'oxyde argentique exempt d'acide carbonique.

Le sel argentique, desséché dans l'obscurité sur de l'acide sulfurique, forme une masse d'écailles brillantes, semblables à l'acide borique, mais plus blanc de lait. Il est doux au toucher, comme le talc. Exposé à la lumière du soleil, il devient brun de foie. Il ne contient point d'eau combinée, et il supporte une température de 100° sans jaunir, ni sans éprouver d'autre altération. Le sel est assez peu soluble dans l'eau froide, pour que la solution refroidie jusqu'à la température de 0° n'en contienne qu'une quan-

tité insignifiante. Évaporée à l'aide de la chaleur, la solution dépose insensiblement une poudre brune; mais elle est encore sans couleur, et elle donne alors le sel pur, sous la forme de cristaux feuilletés. Peu à peu la liqueur passe au jaune; après quoi elle donne un sel altéré et jaunâtre. Chauffée dans cet état jusqu'au point d'ébullition, elle se décompose en acide carbonique qui se dégage avec effervescence, et en argent qui se précipite sous la forme d'une poudre grise. Cette poudre, qui a exactement le même aspect que l'argent métallique, et qui prend l'éclat de ce métal par frottement, est du carbure argentique $= Ag\,C^2$ (1). Le sel pur, c'est-à-dire celui qui n'a pas éprouvé un commencement de décomposition, est au contraire assez stable pour qu'on puisse faire bouillir pendant quelques instants sa solution saturée, sans altérer sa composition d'une manière visible. Les carbonates alcalins décomposent le sel argentique en laissant du carbonate argentique; mais l'ammoniaque le dissout.

On l'obtient à l'état gommeux, en mêlant un sel gommeux avec du nitrate argentique. Il se produit sur-le-champ un précipité qui se redissout d'abord, mais qui ne tarde pas à reparaître et à persister. Il est blanc, floconneux et léger, un peu plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; par le refroidissement, il se dépose de nouveau sans aucun indice de cristallisation. Dans cette modification le sel ne supporte pas une température aussi élevée que dans la modification cristalline, et il se colore facilement en jaune; après quoi il commence à se séparer de l'argent réduit.

Les transformations de l'acide pyruvique par des moyens chimiques ont été peu étudiées. L'acide sulfurique le décompose à chaud et le noircit. L'acide nitrique le convertit, par une douce chaleur, en acide oxalique.

Le chlorure platineux ou platinique n'est pas décomposé par l'acide pyruvique, quand bien même on l'y ferait digérer longtemps, ou qu'on le ferait bouillir avec lui. Au contraire, le *chlorure aurique* et ses sels doubles, quoique sans action sur l'acide pyru-

(1) Ce carbure s'obtient aussi par la décomposition de quelques autres sels argentiques (à l'aide d'acides végétaux). Il se peut que le carbone s'y trouve à l'état électronégatif, comme dans l'acide oxalique; c'est-à-dire que c'est un composé de 1 atome d'argent et de 1 atome du radical de l'acide oxalique; que par conséquent le carbone y est dans le même état allotropique que dans l'oxyde et l'acide carboniques.

vique à la température ordinaire, sont réduits complétement, lorsqu'on les fait bouillir tant avec l'acide qu'avec ses sels. La liqueur se colore en jaune, mais ne contient plus d'or. L'or précipité est doué de l'éclat métallique.

L'acide pyruvique s'altère aussi à la longue dans un vase clos. Conservé à l'état sirupeux pendant onze ans dans un flacon, il laissa, en ouvrant celui-ci, dégager avec violence du gaz acide carbonique; et la masse écumeuse, composée d'acide non décomposé, déborda le vase.

La matière noire, piciforme, dans laquelle l'acide se convertit, par la distillation, à la température de l'ébullition, et qui forme le résidu de la cornue, est peu soluble dans l'eau, tandis qu'elle se dissout plus facilement dans l'alcool. C'est un mélange de plusieurs corps électro-négatifs. Réduite en poudre, et traitée par une faible lessive de carbonate sodique qu'on ajoute par petites portions successives, elle cède d'abord un corps soluble, que les acides précipitent en jaune de rouille, couleur qui devient de plus en plus foncée à mesure qu'on ajoute la lessive alcaline. C'est une espèce d'acide humique, de couleur plus ou moins claire, rougissant la teinture de tournesol, et peu soluble dans l'eau, qui se colore seulement en jaune. La majeure partie de la matière est insoluble dans le carbonate potassique, et noircit. Elle se dissout en brun foncé dans les alcalis caustiques, et se précipite, par les acides, sous forme d'une gelée noire qu'on ne peut pas laver, parce qu'après la séparation de la solution saline elle se dissout peu à peu dans l'eau de lavage. Dépouillée de l'humidité adhérente au moyen du papier brouillard, et desséchée, elle devient insoluble, de sorte qu'on peut en enlever le sel par le lavage. Après la dissolution dans les alcalis, elle a changé de propriétés, et se trouve transformée en un acide qui rougit le tournesol et expulse l'acide carbonique, aussi bien que l'acide acétique, des alcalis avec lesquels ils sont combinés. En dissolution dans l'acétate potassique et l'évaporation jusqu'à siccité, elle donne un sel potassique qui a une couleur noire, et qu'on peut, à l'aide de l'alcool, débarrasser d'un excès d'acétate potassique.

Ce produit est insoluble dans l'eau, et extractiforme. En précipitant sa solution par du chlorure calcique, on obtient un précipité noir, sans que la liqueur perde sa couleur par un excès de sel calcique : elle devient par là souvent plus claire. La solution

ne contient qu'une portion d'acides humiformes, de couleur claire, qu'on peut précipiter par l'acide chlorhydrique. Le précipité noir est soluble dans l'eau pure, et on ne peut le laver sans en redissoudre la plus grande partie. Traité par l'eau de chaux, il forme un sel sursaturé de chaux, qui est peu soluble dans l'eau, et qu'on peut laver avec de l'eau de chaux chaude. Quand on traite ensuite ce sel, encore humide, par de l'acide nitrique très-étendu, l'acide reste non dissous; de sorte qu'on peut le laver d'abord avec de l'acide nitrique étendu, puis avec de l'eau. J'ai proposé d'appeler cet acide *acide ménique* (de μένω, je reste). Il possède toutes les propriétés d'un acide d'humus; mais il se distingue de l'acide humique tant par ses propriétés que par sa composition. A l'état humide, il est un peu soluble dans l'eau, qui se colore par là en jaune. Il forme des sels qui n'offrent pas le moindre indice de cristallisation; leur couleur est noire ou d'un brun foncé; les ménates terreux et métalliques sont assez peu solubles pour être précipités par voie de double décomposition, mais ils se dissolvent peu à peu par le lavage, avec une couleur brune, après la séparation de la liqueur saline, où ils sont insolubles. Après un court lavage, il faut les dessécher d'abord : ce n'est qu'après cela qu'on peut procéder à leur dessiccation complète, sans les dissoudre sensiblement. Le sel argentique, qui servit à la détermination du poids atomique et de la composition de l'acide ménique, est noir, floconneux et pulvérulent après la dessiccation. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique; et cette solution, évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, laisse un résidu extractiforme de ménate argentique ammoniacal, qui se redissout facilement dans l'eau froide. L'acide ménique, tel qu'il se trouve uni à l'oxyde argentique, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	48	68,775
Hydrogène.....	38	4,523
Oxygène.....	14	26,702

Poids atomique : = 5248,88. Cet acide, dans sa composition exprimée en centièmes, se rapproche beaucoup de l'acide ulmique de *Mulder*, desséché à + 195°; mais il n'a ni les propriétés ni le poids atomique de l'acide ulmique, du moins tel que cet acide

se présente avant d'avoir été exposé à une température aussi élevée, à laquelle l'acide ulmique pourrait bien s'être transformé en acide ménique; et il est très-possible que le premier produit non volatil de la décomposition de l'acide uvique soit de l'acide ulmique qui, par une chaleur prolongée, peut s'être converti de plus en plus en acide ménique.

Acide pyrotartrique (*Acidum pyrotartaricum*) (1).

Cet acide a été longtemps connu comme un produit pharmaceutique de la distillation du tartre brut. *Valentin Rose* le signala le premier comme un acide particulier. Par la distillation de l'acide tartrique ou de l'acide uvique libre, on n'en obtient que des traces à peine sensibles. Mais on en obtient une plus forte proportion en soumettant le sursel potassique à la distillation sèche: l'excès d'acide est par là exposé à une température bien plus élevée, qu'on ne pourrait appliquer à la distillation des acides libres.

Pour préparer l'acide pyrotartrique avec le tartrate potassique, il faut, suivant *Weniselos*, procéder de la manière suivante. On remplit de sel une cornue de verre jusqu'aux deux tiers; on la munit d'un récipient tubulé, et on la soumet, sur un fourneau, à la distillation. On chauffe d'abord lentement; puis, en activant peu à peu le feu, on voit apparaître des vapeurs blanches, formées en grande partie de vapeur d'eau, d'acide acétique et de

(1) Sources à consulter : *Sur l'acide pyrotartrique*, par Valentin Rose. (Journal de chimie de Gehlen, t. III, p. 598-614; 1807.)

Expériences sur l'acide tartareux, et particulièrement sur l'acide qu'il fournit par la distillation sèche, par Fourcroy et Vauquelin. (Annales de chimie, t. LXIV, p. 42-48; 1808.)

Sur l'acide pyrotartrique, par F. Goebel. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. X, p. 26-45; 1825.)

Mémoire sur les produits de la distillation des acides tartrique et paratartrique, suivi de considérations générales sur les corps pyrogénés, par F. Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LVI, p. 297-314.)

Sur un nouvel acide obtenu par la distillation de l'acide tartrique, par J. Berzelius. (Annales de Liebig, t. XIII, p. 61-63.)

Sur l'acide pyrotartrique, par Al. Palaiolog. Weniselos, d'Athènes. (Annales de Liebig, t. XV, p. 147-158.)

Modifications que la chaleur fait éprouver aux acides tartrique et paratartrique, par Ed. Frémy. (Annales de chimie et de physique, t. LXVIII, p. 353-387.)

(*Note du traducteur.*)

carbures hydriques. Immédiatement après viennent se condenser, dans le récipient, des gouttes d'un liquide brun, acide, qui est accompagné d'une huile brun foncé. On continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide. On l'arrête ensuite, et on enlève le récipient, où se trouvent la matière huileuse et la liqueur acide. Par la filtration, on peut séparer la première de la dernière. La liqueur a une faible réaction acide, une couleur jaunâtre et une saveur piquante. Pour en retirer l'acide pyrotartrique, on l'évapore dans un bain d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se montre plus à sa surface de petits groupes de cristaux. Par l'évaporation, l'acide acétique du liquide distillé s'en va ; on l'enlève ensuite, et on l'expose à l'évaporation spontanée au soleil. Au bout de quelque temps, la liqueur dépose l'acide pyrotartrique en grains cristallins. Mais, pour obtenir les cristaux parfaitement purs, on les dissout dans l'eau distillée, et on les fait cristalliser de nouveau : on répète cette opération jusqu'à ce que les cristaux soient incolores. L'eau mère renferme encore une grande quantité d'acide pyrotartrique, mêlé d'un peu de matière huileuse. Pour l'en débarrasser, on traite l'eau mère par une petite quantité d'acide nitrique fumant (car on ne peut pas le décolorer par l'ébullition avec le charbon) : ce dernier décompose l'huile empyreumatique par une douce chaleur, mais laisse l'acide pyrotartrique intact. On évapore la liqueur, pour en chasser l'acide nitrique ; puis on dissout dans l'eau pure les masses compactes d'acide pyrotartrique, souillées d'acide nitrique, et on les purifie par des cristallisations répétées. On obtient ainsi une quantité assez considérable d'acide pyrotartrique.

La solution aqueuse de cet acide cristallise, par une forte concentration et un refroidissement très-lent, en prismes rhomboïdaux. Après l'évaporation jusqu'à siccité, il reste sous forme d'une masse blanche. Il est inodore, et a une saveur franchement acide, rappelant celle de l'acide tartrique. Suivant *Pelouze*, il fond à + 100°, et ne commence à bouillir qu'à + 180° ; en ne dépassant pas cette température, on peut le distiller sans altération. Par une chaleur plus forte, il se décompose en très-grande partie, et donne des produits pyrogénés, pendant qu'il reste dans la cornue une petite quantité de charbon. Selon *Weniselos*, il fond entre + 107° et + 110°, et entre en ébullition entre + 140° et + 150°. L'acide distillé forme dans le récipient de belles arborescences formées de

cristaux stellaires. Il se dissout, suivant *Liebig*, dans trois parties d'eau froide, et se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. L'acide cristallisé est hydraté, et il n'a pu être obtenu anhydre.

L'acide anhydre, uni aux bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	5	52,666
Hydrogène.....	6	5,251
Oxygène.....	3	42,073

Poids atomique : = 713,04. Formule : $C^5 H^6 O^3 = p\overline{T}r$. L'acide hydraté est $\dot{H}\,p\overline{T}r$; son poids atomique, = 825,52, et il renferme 13,626 pour cent d'eau.

Cet acide se distingue de ceux obtenus par la distillation de l'acide citrique, en ce qu'il renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus que ce dernier. Il dérive de 2 atomes d'acide tartrique par l'élimination de 3 atomes d'acide carbonique et de 3 atomes d'eau. On peut le retirer de l'acide précédent, par l'élimination de 1 atome d'acide carbonique. C'est donc un produit de décomposition plus élevé que celui-ci ; on comprend facilement pourquoi l'acide libre ne fournit presque que de l'acide pyruvique, tandis que l'acide fixé dans le sursel donne de l'acide pyrotartrique.

Les *pyrotartrates* ont été jusqu'à présent peu étudiés. *V. Rose*, *Weniselos* et *Gruner*, ont publié leurs recherches à ce sujet; mais ce dernier, ignorant l'existence de l'acide précédent, n'a évidemment employé qu'un mélange des deux acides pyrogénés pour préparer les sels qu'il a décrits. Je suivrai donc ici les données de *Rose* et de *Weniselos*.

Les pyrotartrates neutres ont peu de tendance à cristalliser. L'acide forme, avec un grand nombre de bases, des sursels qui cristallisent. On n'a pas encore examiné les sous-pyrotartrates.

Pyrotartrates potassiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{K}\,p\overline{T}r$, est déliquescent ; mais il donne dans l'appareil dessiccateur des indices de cristaux feuilletés. Il est soluble dans l'alcool. *b.* Le *bisel*, $\dot{K}\,p\overline{T}r + \dot{H}\,p\overline{T}r$, est très-soluble dans l'eau, et cristallise en gros prismes rhomboïdaux, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Pyrotartrates sodiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{N}a\,p\overline{T}r$, est déliquescent et soluble dans l'alcool. *b.* Le *bisel*, $\dot{N}a\,p\overline{T}r + \dot{H}\,p\overline{T}r$, cristallise comme le sursel potassique, mais plus difficilement.

Pyrotartrates ammoniques. a. Le sel *neutre*, $\dot{A}m\,p\overline{T}r$, tant qu'il n'a pas perdu d'ammoniaque, est déliquescent ; par l'évaporation de l'ammoniaque, il se produit *b.* le *bisel*, $\dot{A}m\,p\overline{T}r + \dot{H}\,p\overline{T}r$, qui cristallise en beaux rhomboèdres réguliers, à arêtes supérieures et inférieures obtuses, et à stries parallèles aux faces tronquées. Il ne s'altère pas à l'air, et est très-soluble dans l'eau.

Pyrotartrates barytiques. Le sel *neutre* n'a pas été étudié. Le *sursel*, $\dot{B}a\,p\overline{T}r + \dot{H}\,p\overline{T}r$, cristallise en cristaux irréguliers, stellaires, et se dissout facilement dans l'eau.

Pyrotartrates calciques. a. Le sel *neutre*, $\dot{C}a\,p\overline{T}r$, est peu soluble, et se dépose, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre blanche. *b.* Le *bisel*, $\dot{C}a\,p\overline{T}r + \dot{H}\,p\overline{T}r$, se dépose sous forme d'une poudre cristalline, très-peu soluble dans l'eau.

Le *pyrotartrate manganeux*, $\dot{M}n\,p\overline{T}r$, ne se précipite pas par voie de double décomposition.

Le *pyrotartrate ferrique* se précipite complétement, par voie de double décomposition, sous forme d'une matière volumineuse d'un rouge brun.

Le *pyrotartrate plombique*, $\dot{P}b\,p\overline{T}r$, ne se précipite, par voie de double décomposition, qu'au bout de quelques heures ; il forme alors de beaux cristaux aciculaires dans la liqueur contenant de l'acide libre; mais lorsque celle-ci est neutre, le précipité est pulvérulent. Le pyrotartrate plombique est un peu soluble dans l'eau. L'acide pyrotartrique donne, avec le carbonate plombique, le même sel, qui reste en grande partie en dissolution dans cet acide. On n'a pas examiné comment cette liqueur se comporte par l'évaporation.

Le *pyrotartrate cuivrique* se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre bleu verdâtre, soluble dans l'eau tant froide que chaude.

Le *pyrotartrate mercureux*, $\dot{H}g\,p\overline{T}r$, forme un précipité blanc volumineux.

Le *pyrotartrate mercurique*, $\dot{H}g\,p\overline{T}r$, se précipite également,

par voie de double décomposition, dans le nitrate argentique.

Le *pyrotartrate argentique*, $\dot{A}g\,p\overline{T}r$, forme un précipité blanc, caséeux, qui noircit promptement à la lumière.

Le *pyrotartrate argenteux*, $\dot{A}g\,p\overline{T}r$, s'obtient, selon *Arppe*, en chauffant le sel précédent dans un courant de gaz hydrogène sec; on enlève par l'eau l'acide devenu libre. C'est une poudre brune.

Les *transformations de l'acide pyrotartrique* ont été encore peu étudiées. La solution aqueuse du chlore y exerce, d'après *Weniselos*, peu d'action. L'acide pyrotartrique n'est pas décomposé à froid par l'acide sulfurique; mais cette décomposition a lieu à chaud. Il est également peu attaqué par l'acide nitrique. Mais dissous dans de l'acide nitrique très-concentré, qu'on chasse ensuite par la distillation, il se décompose au moins partiellement.

Acide lactique (*Acidum lacticum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Scheele* dans le petit-lait, d'où lui vient son nom. En outre, il se rencontre généralement dans l'é-

(1) Voyez : Scheele, *De lacte ejusque acido*. (Nova acta acad. Suec.; 1780.)

Mémoire sur le lait et sur l'acide lactique, par Bouillon-Lagrange. (Annales de Gehlen, t. IV, p. 560-564; 1805.)

Expériences sur un acide particulier qui se développe dans les matières acescentes, par H. Braconnot. (Annales de chimie, t. LXXXV, p. 84-100.)

Sur la formation de l'acide lactique pendant la fermentation acide, par Vogel. (Journal de Schweigger, t. XX, p. 425-429.)

Recherches sur la fermentation lactique, par Boutron-Charlard et Frémy. (Annales de chimie et de physique, t. III, sec. II, p. 257-274.)

Sur la formation de l'acide lactique, par Frémy et Boutron-Charlard. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 477-78.)

Recherches sur les lactates, et sur l'état de l'urée dans l'urine de l'homme et de quelques animaux, par Cap et Henry. (Journal de pharmacie, t. XXV, p. 133-147.)

Sur les acides du suc des concombres fermentées, par Marchand. (Journal de chimie pratique, t. XXXII, p. 506-507.)

Sur l'acide lactique, par Gay-Lussac fils et Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 410-424.)

Sur la composition de l'acide lactique, par Mitscherlich et J. Liebig. (Annales de Liebig, t. VII, p. 47-48.)

Sur l'acide lactique, acide de la choucroûte, par Liebig. (Annales de Liebig, t. XXIII, p. 113-115.)

Sur la transformation de la mannite, du sucre de lait et de la dextrine en acide lac-

conomie animale, où il joue un grand rôle; son existence dans les végétaux n'a pas encore été parfaitement démontrée. Il se forme, au contraire, fréquemment pendant l'acidification des substances végétales; de là, sa présence dans la choucroûte, dans la noix vomique aigrie, dans le vinaigre de bière, dans la colle de farine aigrie, dans un mélange aigri d'eau et de farine de riz, dans le suc fermenté des betteraves et d'autres racines. *Braconnot* l'a trouvé dans la jusée, où il se produit pendant le tannage : il l'appela *acide nancéique* (de Nancy, nom de la ville qu'il habite), parce qu'il le prit pour un acide particulier. Bientôt après, *Léopold Gmelin* démontra que cet acide n'était autre chose que de l'acide lactique.

Frémy et *Boutron-Charlard* montrèrent plus tard que toutes les espèces de sucre, amidon, gomme, mucus végétal, lactine, caséine (caséum du lait), exposés, à une température constante de + 28 à + 30°, en contact avec des membranes animales ou avec les corps nitrogénés contenus dans les graines des céréales, se convertissent en acide lactique; mais que, pour que cette transformation s'effectue rapidement, il faut saturer de temps en temps l'acide par une base. Les corps nitrogénés exercent ici une influence catalytique, sans laquelle on ne saurait pas obtenir d'acide

tique, par Frémy. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1839, 1er sem., p. 96, et 2e sem., p. 46 et 165.)

Mémoire sur l'emploi du lactate de fer, par Gélis et Conté. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 163-165.)

Procédé pour la préparation du lactate de protoxyde de fer, par Louradour. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 165-66.)

Nouveau mode de préparation du lactate ferreux, par Pagenstecher. (Répert. f. pharm., t. LXXVI, p. 307-313.)

Préparation de l'acide lactique et du lactate ferreux, par A. Lipowitz. (Archives de pharmacie de Brandes, t. XXXII, p. 277-280.)

Sur le lactate de chaux, par Gobley. (Journal de pharmacie, nouvelle série, t. VI, p. 54-62.)

Préparation du lactate ferreux, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XLVIII, p. 149-150.)

Recherches sur quelques nouveaux lactates, par H. Lepage. (Journal de chimie médicale, t. XX, p. 8-12.)

Mémoire sur l'acide lactique, par Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. XIII, 3e série, p. 257; 1846.)

Sur l'acide lactique et le lactate de chaux, par Wackenroder. (Archiv. f. pharm., t. XCVII, p. 257; 1847.)

(*Note du traducteur*).

lactique. Cependant, à l'état récent, ils n'ont pas encore la force catalysante, qu'ils n'acquièrent qu'après avoir été suffisamment ramollis, et exposés pendant quelques jours à l'action de l'air. La caséine a déjà éprouvé une pareille altération dans le lait aigri, et il est par conséquent le plus propre à être un agent de transformation. *Lehmann* a fait voir que la graisse doit également y concourir ; la caséine renferme ordinairement du beurre mêlé de lait. L'albumine tant animale que végétale, les membranes animales et plusieurs autres matières, débarrassées de graisse au moyen de l'éther, n'ont pas donné d'acide lactique. Si l'on ajoute à un mélange inerte un peu de graisse non saponifiée, la formation de l'acide lactique commence aussitôt, et continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de matière à transformer. *Lehmann* trouva que l'albumine, à l'état sec, exige quatre fois son poids de graisse ou de matière huileuse pour changer rapidement le sucre de lait en acide lactique, pendant que l'albumine sans graisse, dans un mélange d'ailleurs égal, ne produisit, au bout de trois mois, que des traces d'acide lactique, et sans qu'elle entrât, comme dans le premier cas, en putréfaction. Nous y reviendrons à l'histoire de fermentation acide. D'un autre côté, *Wackenroder* a constaté que l'albumine des œufs, qui n'a pas été préalablement altérée, ne produit pas d'acide lactique, tandis que l'albumine des plantes possède cette propriété au plus haut degré.

Cependant, dans ces cas, l'acide lactique ne s'obtient pas pur de tout mélange étranger ; c'est ce qui provoqua des discussions nombreuses sur la véritable nature de cet acide. Quelques chimistes essayèrent de démontrer que ce n'était autre chose que de l'acide acétique déguisé par des matières étrangères, jusqu'à ce que *Mitscherlich* découvrit une méthode pour obtenir cet acide parfaitement pur, et fournit ainsi à *Pelouze* et à *Jules Gay-Lussac* le moyen de comparer entre eux les acides du petit-lait, du suc aigri des betteraves et de la noix vomique, et à préciser davantage les propriétés de l'acide lactique.

Pour l'extraire de la noix vomique, on laisse fermenter pendant quelques jours une infusion aqueuse de ce fruit ; et, après avoir évaporé la liqueur jusqu'en consistance d'extrait, on traite le résidu par l'alcool, qui, indépendamment d'autres substances, dissout du lactate calcique. On place la liqueur, rapprochée convenablement, dans un endroit frais, où elle dépose insensiblement

du lactate calcique en grains cristallins, bruns jaunes, qu'on débarrasse de l'eau mère adhérente par l'expression, et qu'on fait redissoudre et recristalliser jusqu'à ce qu'ils se soient décolorés. Ce sel constitue deux ou trois centièmes du poids de la noix vomique; on en extrait l'acide lactique au moyen de l'acide oxalique, en observant les précautions ordinaires.

On retire l'acide lactique du petit-lait en le faisant bouillir, le filtrant, l'évaporant presque à siccité au bain-marie, et arrosant la masse avec de l'alcool de 0,82, qui dissout de l'acide lactique libre, des lactates alcalins, du chlorure potassique, du chlorure sodique et différentes matières animales, et laisse du sucre de lait avec des phosphates et des sulfates. On verse dans la liqueur de l'acide tartrique en dissolution dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de précipité. Il se précipite du surtartrate potassique et sodique et du tartrate calcique. On fait digérer la liqueur spiritueuse avec du carbonate plombique; par ce moyen il se dissout du lactate plombique. Du moment où la liqueur acquiert une saveur douceâtre, ce qui indique qu'elle contient de l'oxyde plombique, on la filtre, on évapore l'alcool, et on sature le résidu avec de l'hydrate barytique; on filtre de nouveau la liqueur, on l'étend avec de l'eau, on y ajoute du sulfate zincique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et, après l'avoir filtrée une dernière fois, on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. Il cristallise du lactate zincique, sel qui est peu soluble. C'est dans cette manière de préparer le lactate zincique cristallisé, que consiste le procédé de purification imaginé par *Mitscherlich*, à défaut duquel on n'avait pu jusque-là se procurer l'acide à l'état de pureté. J'indiquerai plus loin la marche à suivre pour l'extraire du sel zincique. Il serait peut-être utile d'examiner si ce sel ne s'obtiendrait pas plus facilement en traitant par l'alcool le résidu du petit-lait desséché, évaporant ce véhicule, mêlant avec de l'acétate zincique, et faisant concentrer jusqu'à ce que le lactate zincique puisse cristalliser. Un reste d'acétate zincique dans le lactate peut être enlevé par l'alcool.

Suivant *Frémy* et *Boutron-Charlard*, on obtient l'acide lactique en bien plus grande quantité par le procédé suivant. On dissout 200 à 300 grains de sucre de lait dans 6 à 8 livres de lait, et on l'expose, pendant quelques jours, à la chaleur du soleil; le lait se caille en s'acidifiant. On y ajoute ensuite du bi-

carbonate sodique jusqu'à ce que l'acide soit saturé et que la caséine soit rentrée en dissolution. Au bout de 24 à 36 heures, le lait s'est de nouveau caillé, et il faut ajouter une nouvelle quantité d'alcali. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sucre de lait. Après que ce dernier s'est complétement changé en acide lactique, on fait bouillir la liqueur pour coaguler la caséine complétement; puis on la sépare par le filtre, et on l'exprime. On évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et on la traite par de l'alcool concentré, dans lequel se dissolvent l'acide lactique libre et le lactate sodique. Dans cette solution alcoolique, on enlève la soude aussi exactement que possible par l'acide sulfurique; mais il vaut mieux y laisser un peu de lactate sodique non décomposé, qu'ajouter un excès d'acide sulfurique. Après avoir filtré le sulfate sodique, on chasse l'alcool par la distillation. On sature ensuite le résidu acide par du carbonate calcique ou par du carbonate zincique, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. On purifie le sel ainsi obtenu en le lavant dans une petite quantité d'alcool, et le faisant cristalliser de nouveau.

Gobley prépare l'acide lactique de la manière suivante, à l'aide de la fermentation : on mêle deux litres de lait écrémé avec 1 $\frac{1}{4}$ litre d'eau, et on y ajoute 250 grammes de sucre de canne ou de raisin, d'amidon ou de gomme, ainsi que 200 grammes de craie en poudre fine. On abandonne ensuite ce mélange, dans un vase couvert, à une température de + 25° à + 30°, en l'agitant de temps en temps. Au bout de 10 à 12 jours, le changement s'est d'ordinaire opéré : la liqueur contient alors du lactate calcique. L'amidon donne le produit le plus pur; le sucre de canne exige presque + 30° pour que la liqueur ne devienne pas muqueuse, et la gomme se convertit le plus difficilement en acide lactique. Dans cette méthode il n'est pas nécessaire de saturer l'acide de temps en temps; car celui-ci se combine à la chaux de la craie, ajoutée à mesure qu'il se forme. On évapore la liqueur jusqu'à cristallisation, et on purifie le sel par la cristallisation.

Wackenroder donne le précepte suivant pour préparer l'acide lactique. On mêle 1,000 parties de lait écrémé avec 250 parties de sucre de lait, 200 parties de lait de chaux et 2,000 parties d'eau, et on expose le mélange à une température d'environ + 24°. Cette température peut être variable comme celle de l'air, quoi-

que la transformation soit plus rapide quand la température est stable. Au bout de 44 jours, la craie est dissoute et la liqueur s'est acidifiée. Si l'on ajoute alors la craie, on obtient, il est vrai, une plus grande quantité de lactate calcique, mais il est plus difficile à purifier. Une partie du sel calcique s'est déposée dans la liqueur ; on l'y dissout par la chaleur, pourvu qu'on ne porte pas la liqueur jusqu'à l'ébullition. On sépare ensuite la caséine par le filtre, et on l'exprime. On abandonne au repos la liqueur ainsi obtenue, non limpide, et on la filtre à travers du papier brouillard. On lui enlève sa couleur opaline au moyen du blanc d'œuf. Après l'évaporation du liquide, le sel se dépose à l'état grenu. La liqueur décantée donne encore, par l'évaporation, une nouvelle quantité de sel grenu. Pour obtenir le sel calcique parfaitement pur, il faut le faire cristalliser à diverses reprises dans l'eau bouillante : il reste constamment dans l'eau mère un peu de butyrate calcique, qui s'était produit en même temps que l'acide lactique.

Woehler a montré qu'en ajoutant au mélange en fermentation de la limaille de zinc, l'acide lactique se sature peu à peu par l'oxyde zincique, pendant qu'il se dégage du gaz hydrogène, et que, par l'évaporation, on obtient directement le lactate zincique cristallisé.

Suivant *Liebig*, le liquide exprimé de la choucroûte, ou décanté des concombres aigres, étant saturé de carbonate zincique, donne également, par l'évaporation, du lactate zincique.

Le jus des betteraves, traité par du lait, de la caséine ou du petit-lait, et abandonné à une température de 25° à 30°, donne aussi de l'acide lactique ; on en hâte la formation en saturant l'acide par du carbonate sodique, ou par de la craie ou de l'oxyde zincique. Si la liqueur devient par là visqueuse, il se forme en même temps de la mannite.

Pour séparer l'acide lactique du sel calcique ou zincique, on procède de la manière suivante :

Pour le *sel calcique*, on le réduit en poudre, et on l'agite avec un mélange de 6 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique (ce dernier est ajouté en faible excès). On mêle la bouillie gypseuse avec de l'alcool, de manière à dissoudre l'acide lactique. L'excès d'acide sulfurique de la liqueur est enlevé par du lactate plombique, ou, à défaut de celui-ci, par de l'acétate plombique. On

chasse ensuite l'alcool par la distillation, on dissout le résidu dans l'eau, on précipite l'excès d'oxyde par du sulfide hydrique, et on évapore l'acide au bain-marie.

Quant au *sel zincique*, on le dissout dans l'eau, et on en sépare l'oxyde zincique par l'eau de baryte, dont on ajoute un léger excès ; puis on filtre la liqueur, on en précipite la baryte aussi exactement que possible par l'acide sulfurique, et on sépare le sulfate barytique par le filtre. S'il y a un faible excès d'acide sulfurique (ce qu'on peut rarement éviter pour séparer toute la baryte), on y ajoute un peu de carbonate plombique, jusqu'à ce que l'acide soit devenu plombifère ; on précipite le plomb par le gaz sulfide hydrique, on expulse l'excès de celui-ci par l'ébullition, et on évapore l'acide au bain-marie.

Quelque peine que l'on se donne pour obtenir l'acide parfaitement pur, il reste toujours souillé de petites quantités de matières étrangères ; on en débarrasse l'acide sirupeux en le dissolvant dans l'éther, filtrant la solution, et chassant l'éther par la distillation.

Propriétés de l'acide lactique. Concentré dans le vide jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau, l'acide lactique se présente à l'état d'un liquide tout à fait incolore, d'une consistance sirupeuse, et dont la densité à la température de + 20,5 degrés est égale à 1,215. Il est inodore, et doué d'une saveur fortement acide. Il se dissout, pour ainsi dire, en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, et en petite quantité dans l'éther.

Le produit sirupeux, qui, à + 100°, ne perd plus rien de son poids, est de l'acide lactique hydraté. A + 130°, il commence à perdre de l'eau ; et, étant maintenu à cette température ou à quelques degrés au-dessus, jusqu'à ce qu'il ne donne plus d'eau, il perd toute l'eau basique, de sorte qu'au bout de quelques heures il ne reste plus que de l'acide anhydre. Il ne se forme pas d'autre produit ; mais l'eau qui a passé à la distillation renferme une petite portion d'acide lactique, entraîné par la vapeur d'eau. La même chose a lieu pendant la concentration de l'acide, lors même que celui-ci renferme plus de 1 atome d'eau.

L'acide anhydre est une masse compacte jaunâtre, douée d'une saveur très-amère. Il est très-fusible. De même que d'autres acides

organiques anhydres, tels que les acides tartrique et uvique, il ne s'unit à l'eau qu'après quelques instants; il constitue alors un acide hydraté qui se dissout immédiatement. Cet effet s'opère bien plus rapidement dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther dissolvent immédiatement l'acide anhydre. Exposé à l'air, il en absorbe très-vite l'eau, et devient déliquescent. Les hydrates alcalins et terreux le dissolvent très-promptement. L'acide anhydre supporte une chaleur de + 250°, au delà de laquelle il commence à se décomposer, et se volatilise ainsi altéré.

L'acide lactique chasse, par la distillation, l'acide acétique de ses combinaisons même étendues. Versé dans une solution concentrée d'acétate zincique ou d'acétate magnésique, il produit, au bout de quelques instants, un précipité blanc et grenu, et la liqueur sent fortement le vinaigre. Mis en contact avec le sous-phosphate calcique précipité par l'ammoniaque, il le dissout avec rapidité, ce qui explique pourquoi cet acide tient en dissolution le phosphate calcique qui se trouve dans le lait et dans l'urine. Il coagule le blanc d'œuf. On peut le mêler, dans une certaine proportion, avec du lait froid, sans le coaguler; mais, par l'ébullition, le lait se coagule exactement comme si l'acide lactique eût commencé à s'y développer spontanément.

L'acide lactique se compose de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	44,488
Hydrogène.....	10	6,159
Oxygène.....	5	49,353

Poids atomique: = 1013,12. Formule: $C^6 H^{10} O^5 = \bar{L}$. L'acide hydraté se compose de $\dot{H} + \bar{L}$; son poids atomique est = 1125,60, et il contient 9,993 pour cent d'eau.

L'acide lactique renferme 4 atomes d'hydrogène de plus que l'acide pyruvique, et 2 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène de plus que les acides tartrique et uvique.

Plus bas, nous apprendrons à connaître un autre acide, l'acide glycérique (acide métacétonique), dans lequel le composé $C^6 H^{10}$ est uni à 3 atomes d'oxygène, et peut alors très-bien être l'oxyde inférieur d'un même radical. Mais comme l'identité de composi-

tion n'implique pas toujours l'identité de propriétés chimiques, on ne saurait, d'après cela, se prononcer sur l'identité du radical dans ces acides. Cette question ne pourra être décidée qu'après qu'on sera parvenu à changer, par voie d'oxydation, l'acide glycérique en acide lactique, et celui-ci, par voie de réduction, en acide glycérique.

La plupart des *lactates* sont très-solubles dans l'eau. Ceux qui ont pour base un alcali supportent une température assez élevée, sans être décomposés; ils ressemblent en cela aux acétates, et s'ils se trouvent mêlés avec d'autres substances, celles-ci peuvent être carbonisées, de sorte qu'on peut les purifier par ce moyen. La plupart de ces sels sont solubles dans l'alcool. On ne sait pas encore s'il existe des surlactates.

Comme l'acide lactique ne peut être ni distillé ni cristallisé, il n'est pas facile de savoir quand on a affaire à cet acide ou à ses sels. Pour reconnaître cet acide, on a prescrit de le faire combiner avec l'oxyde zincique : le lactate zincique se reconnaît ensuite facilement par sa cristallisation et par son insolubilité dans l'alcool. Mais quelquefois des mélanges étrangers empêchent ce sel de cristalliser, et on est alors dans l'incertitude sur la nature de l'acide. Ceci arrive notamment quand il s'agit d'extraire d'une matière animale de petites quantités de lactates. *Pelouze* a réussi à trouver un moyen facile et sûr de constater la présence de l'acide lactique. Ce moyen est fondé sur ce que l'acide lactique donne, avec l'oxyde cuivrique et la chaux, un sel soluble dans l'eau, qu'il colore en blanc, et qui n'est pas précipité par un excès d'hydrate calcique. Ainsi, après avoir porté l'acide sur de l'oxyde cuivrique, on ajoute au lactate cuivrique, soluble dans l'eau, un excès d'hydrate calcique : une partie de l'oxyde cuivrique se précipite, et la liqueur limpide bleuit. La même chose n'a pas lieu pour les acides malique, citrique, kinique, tartrique et uvique. Cependant la précipitation de l'oxyde cuivrique a lieu lorsque la liqueur renferme du sucre, circonstance qu'il ne faut pas perdre de vue lorsqu'on veut se servir de ce moyen de réaction.

Les *lactates potassique*, $\dot{K}\,\bar{L}$, et *sodique*, $\dot{N}a\,\bar{L}$, sont déliquescents. Il en est de même pour le *lactate ammonique*, $\dot{N}^2\,\dot{H}^4\,\bar{L}$, qu'on peut cependant obtenir en cristaux prismatiques, si l'acide et l'ammoniaque caustique, au moyen desquels on le prépare, sont

concentrés. A l'air, il perd de l'ammoniaque, devient acide et déliquescent.

Le *lactate barytique*, $\dot{B}a\ \overline{L}$, se dessèche en une masse gommeuse, qui ne s'humecte pas à l'air.

Le *lactate calcique*, $\dot{C}a\ \overline{L}$, forme des aiguilles blanches, partant d'un centre commun; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et cristallise par le refroidissement de la liqueur. Quelquefois ce sel s'obtient sous la forme d'une masse grenue. Il est soluble dans l'alcool bouillant, au sein duquel il cristallise en refroidissant. Il fond dans son eau de cristallisation, puis il éprouve la fusion ignée avant de se décomposer. Il contient 29,183 pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation.

Le *lactate magnésique*, $\dot{M}g\ \overline{L}$, forme de petits cristaux blancs et luisants, est soluble dans 30 parties d'eau froide, s'effleurit légèrement à l'air, et contient 3 atomes d'eau.

Le *lactate aluminique*, $\dddot{A}l\ \overline{L}^3$, cristallise, mais difficilement; il est très-soluble dans l'eau.

Lactate manganeux, $\dot{M}n\ \overline{L}$. On l'obtient facilement en prismes quadrilatères, aplatis, d'une couleur blanche ou légèrement rosée; il s'effleurit à l'air, et il contient 4 atomes d'eau.

Lactate ferreux, $\dot{F}e\ \overline{L}$. L'acide lactique dissout le fer avec développement de gaz. Le sel se dépose en aiguilles quadrilatères, blanches, peu solubles dans l'eau, et inaltérables à l'air. Il contient 19 pour cent ou 3 atomes d'eau.

Woehler prépare ce sel de la manière suivante. On mêle deux livres de lait aigri avec une once de sucre de lait et une once de limaille de fer, et on abandonne le mélange, pendant quelques jours, à + 30°, en l'agitant de temps en temps. Dès qu'on voit que le sucre de lait est dissous, on en ajoute une nouvelle portion; et quand, après sa transformation en acide lactique, une poudre cristalline commence à se déposer, on fait bouillir la liqueur, et on la filtre bouillante dans un flacon, qu'on remplit presque entièrement, et qu'on bouche aussitôt. Par le refroidissement, le sel ferreux commence à se déposer, ce qui continue pendant quelques jours, en même temps qu'il se forme des croûtes cristallines d'un blanc verdâtre, entrelacées de petits prismes. On décante

ensuite la liqueur, on lave le sel avec un peu d'eau froide, on le presse entre des doubles de papier brouillard, et on le dessèche rapidement. Pour avoir ce sel parfaitement pur, on le dissout dans un peu d'eau bouillante, et on l'abandonne à la cristallisation. Ce sel est employé comme médicament : il est déjà assez pur pour cela après qu'il s'est déposé la première fois.

D'après *Wackenroder*, on peut obtenir le lactate ferreux avantageusement de la manière suivante. On sature de l'acide chlorhydrique avec une quantité déterminée de fer, dont on pèse l'excès non-dissous, et on le déduit par le calcul. A 34 parties de fer dissous on ajoute 194 parties de lactate calcique cristallisé, en dissolution dans un peu d'eau bouillante, et on en remplit complétement le flacon, qu'on bouche aussitôt. Le lactate ferreux se dépose lentement, et ce qui en reste dans l'eau mère peut être enlevé par de l'alcool exempt d'air.

On a trouvé que ce sel s'obtient quelquefois, mêlé avec du sucre de lait. Quand on ajoute à un sel semblable une petite quantité d'acide sulfurique, puis de l'alcool, on voit que le sulfate ferreux qui se produit, et le sucre de lait, restent non dissous. Ce résidu, desséché et chauffé dans un tube de verre fermé à l'un des bouts, donne des produits empyreumatiques, dans le cas où il renferme du sucre de lait. On peut aussi brûler une portion pesée du sel dans un creuset ouvert de porcelaine, et s'assurer, d'après le poids de l'oxyde ferrique restant, si la partie détruite n'était que de l'acide lactique.

La solution du lactate ferreux absorbe l'oxygène de l'air sans qu'il se précipite un soussel, et, en évaporant la liqueur, on obtient un résidu amorphe, d'un vert jaunâtre sâle, translucide, s'humectant à l'air et se redissolvant facilement dans l'eau. C'est une combinaison du sel ferreux neutre, avec le soussel ferrique. Suivant *Wittstein*, l'acide lactique dissout en jaune l'hydrate ferrique récemment précipité ; mais, en évaporant la liqueur, on obtient le même résidu vert jaunâtre : il semblerait donc que l'acide lactique réduit une partie de l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux, comme cela arrive avec l'acide tartrique.

Le *lactate cobaltique*, $\dot{C}o\,\overline{L}$, forme des grains cristallins et peu solubles, de couleur rose, qui se fonce en perdant de l'eau.

Le *lactate niccolique*, $\dot{N}i\,\overline{L}$, est un peu plus soluble que le sel

précédent, et il possède une couleur vert pomme. Il cristallise, mais très-confusément.

Le *lactate zincique*, $\dot{Z}n\ \overline{L}$, est peu soluble dans l'eau froide; par le refroidissement de sa solution concentrée et bouillante, on l'obtient sous la forme de prismes quadrilatères, tronqués obliquement. Il est insoluble dans l'alcool, et contient 3 atomes d'eau.

Lactate cadmique, $\dot{C}d\ \overline{L}$. Il cristallise en aiguilles fines, qui se dissolvent dans 8 ou 9 parties d'eau froide. La solution saturée bouillante peut, après le refroidissement, rester plusieurs jours sans rien déposer; mais on détermine aussitôt la formation du dépôt, dès qu'on y plonge quelques cristaux; on peut aussi évaporer la liqueur à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux à la surface : par le refroidissement elle se prend en une bouillie cristalline.

Le *lactate plombique*, $\dot{P}b\ \overline{L}$, est un sel gommeux, non déliquescent. Il dissout de l'oxyde plombique par la digestion, et donne deux soussels, dont l'un est soluble et l'autre insoluble dans l'eau, comme cela s'observe pour l'acétate plombique. Ces sels réagissent à la manière des alcalis sur le tournesol rougi.

Le *lactate cuivrique*, $\dot{C}u\ \overline{L}$, forme des prismes quadrilatères d'un beau bleu, s'effleurit à l'air, est insoluble dans l'alcool, et contient 2 atomes d'eau.

Ce sel cristallise aussi quelquefois en gros prismes verts, qui ont la même composition, et donnent, par une cristallisation nouvelle, le sel bleu. La solution du lactate cuivrique n'est pas précipitée par l'hydrate potassique. L'hydrate calcique ne sépare qu'une partie de l'oxyde cuivrique : il réagit ensuite sur l'alcali libre. Quand on mêle une solution de lactate calcique avec de l'hydrate cuivrique bien lavé, la liqueur se colore en bleu pâle, et offre une réaction alcaline. Par une addition d'hydrate calcique, la couleur devient plus foncée. Quand on fait bouillir un mélange d'hydrate cuivrique et de lactate calcique, la couleur bleue disparaît, mais elle réapparaît par l'addition de l'hydrate calcique. Une solution de lactate calcique dissout à froid une petite quantité d'hydrate cuivrique, et bleuit; après l'évaporation spontanée, le sel reste avec une couleur gris-verdâtre et sous forme mamelonnée. J'ai déjà indiqué ce fait comme un moyen de reconnaître la présence

de l'acide lactique. L'oxyde cuivreux donne, avec l'acide lactique, du lactate cuivrique et du cuivre réduit.

Le *lactate mercurique*, $\dot{H}g\,\overline{L}$, est très-soluble, et par conséquent difficile à obtenir en cristaux.

Le *lactate argentique*, $\dot{A}g\,\overline{L}$, cristallise en aiguilles blanches, déliées et longues, se dissout dans l'eau, et noircit à la lumière. La solution est troublée par l'acide acétique, qui en précipite de l'acétate argentique.

Le *lactate chromique*, $\dddot{C}r\,\overline{L}^3$, est incristallisable.

Le *lactate antimonique* n'a pu être encore produit. Le précipité d'oxyde antimonique, obtenu avec le lactate antimonico-potassique, est très-peu soluble dans l'acide lactique.

Les *transformations de l'acide lactique*, à l'aide des réactifs, ont été encore peu étudiées; on ignore l'action des corps halogènes. L'acide nitrique convertit, à chaud, l'acide lactique en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré le décompose à une douce chaleur, en produisant un dégagement de gaz oxyde carbonique si abondant, que *Pelouze* le propose comme un des meilleurs procédés de préparer ce gaz par voie humide : à cet effet, on dissout un lactate dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe la solution doucement dans une cornue munie d'un appareil propre à recueillir le gaz. Le gaz oxyde carbonique, ainsi obtenu, représente le tiers du poids de l'acide lactique employé. Dans cette action, il ne se forme pas d'acide formique; mais l'acide sulfurique noircit insensiblement, et quand on l'étend ensuite d'eau, il se précipite une matière humoïde, qui est également le tiers de l'acide lactique.

Acide lactamique. Quand on fait absorber à l'acide lactique anhydre du gaz ammoniac sec, on observe que 2 atomes de l'acide prennent 2 équivalents de gaz ammoniac : la moitié de l'acide et la moitié de l'ammoniaque se décomposent d'après le mode déjà indiqué à propos de la formation de l'acide amique, et il se produit du lactamate ammonique $= \dot{N}H^4\,\overline{L} + NH^3\,C^6\,H^{10}\,O^4$. Ce composé fut d'abord obtenu par *Pelouze*, qui le considéra comme un sel ammoniacal; mais plus tard *Laurent* en fit connaître la véritable nature. Quand on mêle la solution de ce sel avec du chlorure platinique, il se précipite du sel platinique ammoniacal, dont la quantité correspond à la moitié de l'ammoniaque contenue dans le

sel. L'autre moitié reste comme élément de l'acide lactamique dans la liqueur. Le lactamate ammonique a, du reste, peu de stabilité. Sa solution donne, par l'évaporation, de l'ammoniaque : l'acide se sépare de la lactamide, qui cristallise dans le liquide par évaporation. C'est là tout ce que nous savons jusqu'à présent sur l'acide lactamique.

La *lactamide*, $\overline{N}H^2 + C^6H^{10}O^4$, cristallise par le refroidissement de la solution concentrée de lactamate ammonique. On l'obtient aussi pendant que la lactide, dont nous parlerons plus loin, absorbe du gaz ammoniac jusqu'à saturation complète. Elle forme des cristaux incolores, transparents, dont la base est un prisme droit rectangulaire. Elle est soluble dans l'eau, et cristallise, non altérée, par l'évaporation. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et cristallise le plus régulièrement par le refroidissement d'une solution préparée à chaud. A l'égard des acides et des alcalis, elle se comporte comme les autres amides, de manière que, par son influence, on peut reproduire l'acide lactique, tandis que l'amide, dans l'ammoniaque, se change en oxyde ammonique; mais cette transformation est très-lente quand les acides ou alcalis sont très-étendus. En chauffant la solution aqueuse de lactamide, au-dessus de + 100°, dans un tube fermé, on obtient du lactate ammonique par la décomposition de 2 atomes d'eau.

Lactide. Nous avons vu que l'acide lactique hydraté, au-dessus de + 130°, se déshydrate, et que, devenu anhydre, il reste inaltéré jusqu'à une température de + 250°. Chauffé au-dessus de cette température, il se décompose, et donne naissance à différents corps volatils qui se condensent dans le récipient. Les gaz qui se dégagent d'abord sont l'oxyde et l'acide carbonique, dans le rapport de 95 à 96 parties du premier, sur 5 à 4 parties du second. La proportion du gaz acide carbonique augmente ensuite sensiblement, et, à la fin de l'opération, environ à + 300°, son volume est égal à celui du gaz oxyde carbonique. Si l'acide lactique renferme, comme d'ordinaire, un peu d'acide sulfurique qui n'avait pas été séparé par l'oxyde plombique, on obtient, d'après *Pelouze*, non pas de l'acide carbonique, mais du gaz oxyde carbonique. Si la température s'est élevée jusqu'à +300°, la cornue ne renfermera que du carbone, qui est environ le vingtième du poids de l'acide employé, et qui ne se brûle que très-difficilement en vase ouvert.

Le contenu du récipient consiste en une matière solide, qui

a reçu le nom de *lactide*, et en deux substances liquides : l'acétone et le lactone. La lactide, ainsi que le lactone, ont été découverts par *Pelouze*. L'acétone est un produit de distillation, commun à plusieurs acides organiques. On y trouve aussi une petite quantité d'huile empyreumatique.

On rectifie le mélange par la distillation. L'acétone passe d'abord, et avant que la liqueur ait atteint + 100°; puis vient le lactone, qui a complétement passé à + 120°, pendant que la lactide reste dans la cornue, où elle se solidifie par le refroidissement.

La lactide se dissout dans l'alcool bouillant, anhydre, et cristallise, par refroidissement, en tables rhomboïdales d'un blanc de neige. Elle est inodore, d'une saveur acidulée, fusible à + 107°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, régulière à + 250°, et se volatilise sans altération. Elle est insoluble dans l'eau, et s'y change très-rapidement en acide lactique hydraté, qui se dissout à mesure qu'il se produit. Elle attire peu à peu l'humidité de l'air, et se réduit, par déliquescence, en acide lactique concentré. Elle est bien plus soluble dans l'alcool anhydre bouillant que dans l'alcool froid. Elle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	6	50,044
Hydrogène	8	5,593
Oxygène	4	44,413

Poids atomique : 900,64 ; formule : $C^6 H^8 O^4$. La lactide exige exactement 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, c'est-à-dire les éléments de 1 atome d'eau, pour se changer en acide lactique anhydre. La saveur douceâtre de la lactide tient à ce qu'une partie se convertit en acide lactique, déjà aux dépens de l'humidité de la langue. Par une solution alcaline, elle est aussitôt transformée en acide lactique.

Exposée à l'action de l'ammoniaque anhydre, 1 atome de lactide absorbe un équivalent d'ammoniaque; elle devient par là déliquescente, et se solidifie ensuite en lactamide. La lactide réduit NH^3 à NH^2, et s'unit à 2 atomes d'hydrogène pour former $C^6 H^{10} O^4$, qui reste en combinaison avec l'amide nouvellement formée.

Lactone. Le liquide, séparé de la lactide par la distillation, est un mélange d'acétone et de lactone, souillé d'un peu d'humidité. Il s'obtient, autant que possible, lorsque la masse a été chauffée dans la cornue jusqu'à + 120°. On y ajoute un peu d'eau; l'acétone, mêlé d'une très-petite quantité de lactone, s'y dissout, pendant que la plus grande partie du dernier se sépare sous forme d'un liquide oléagineux, et s'amasse à la surface, d'où on l'enlève. On le laisse ensuite reposer au contact du chlorure calcique, pour le dépouiller de toute son eau, et on le rectifie séparément.

La lactone est une huile incolore, volatile, d'une saveur âcre, brûlante, et d'une odeur particulière, aromatique. Elle est inflammable, et brûle avec une flamme bleue, sans fumée ni sans déposer de suie. Son point d'ébullition est à + 92°. Elle absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, en prenant une couleur plus foncée. Elle est faiblement soluble dans l'eau. On ne sait pas comment elle se comporte avec l'alcool et l'éther. Elle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	10 ou 5	62,452
Hydrogène.	8 ou 4	4,156
Oxygène.	4 ou 2	33,302

Laissée au contact de l'air, la lactone absorbe de l'eau (1 atome d'eau pour $C^{10}H^{8}O^{4}$). C'est pourquoi *Pelouze* donne la préférence à cette dernière formule. Le chlorure calcique enlève cette eau en partie; pour l'enlever complétement, il faut y faire agir longtemps le chlorure calcique.

Par la fermentation, l'acide lactique se change peu à peu en acide butyrique, que nous allons décrire.

Acide butyrique (*Acidum butyricum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Chevreul*, qui l'obtint comme un

(1) Voyez, sur l'acide butyrique :

Résultats de quelques expériences pour enlever au beurre rance son odeur et sa saveur désagréable, par Antoine. (Journal de la Société des pharmaciens de Paris; 2e année, n° 1, p. 426.)

Mémoire sur les causes des différences que l'on observe dans les savons, sous le rapport de leur degré de dureté ou de mollesse, et sous celui de leur odeur; et sur un nouveau

produit de la saponification du beurre ; c'est pourquoi il lui donna le nom d'acide *butyrique*. Pendant longtemps on ignorait si on pouvait le préparer par d'autres moyens. Plus tard on le trouva tout formé dans le règne végétal ; on l'obtient aussi par la fermentation acide, et en traitant la graisse par l'acide nitrique : il distille, dans ce cas, avec l'eau et l'acide nitrique.

Redtenbacher a trouvé l'acide butyrique dans les fruits du caroubier (*ceratonia siliqua*). On coupe ces fruits en petits morceaux, et on les distille avec de l'eau : l'acide butyrique passe avec les vapeurs aqueuses.

La production de l'acide butyrique par la fermentation est si facile et si abondante, qu'on ne saurait lui préférer aucune autre méthode de préparation. Ce sont surtout l'acide tartrique et les lactates qui déterminent la formation de l'acide butyrique ; il paraît qu'on l'obtient aussi avec les tartrates.

groupe d'acides organiques, par Chevreul. (Annales de chimie et de physique, t. XXIII, p. 16-32.)

Recherches sur la nature de l'acide qui se développe dans les corps gras devenus rances, par Saladin. (Journal de chimie médicale, t. VIII, p. 325-329.)

Sur les acides gras du beurre et des graisses, par C. Bromeis. (Annales de Liebig, t. XLII, p. 46-70.)

Mémoire sur l'acide butyrique, par Pelouze et Gélis. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. X, p. 434-456.)

Note sur la formation de l'acide butyrique pendant la fermentation, par O. L. Erdmann et Marchand. (Journal f. prakt. chemie, t. XXIX, p. 465-467.)

Sur l'éther butyrique, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 359-360.)

Sur la transformation de la fibrine en acide butyrique, par Ad. Würtz. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XI, p. 253-255 ; 1844.)

Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux, par G. Chancel. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XII, p. 146-153.)

Examen chimique de la racine de guimauve. — Fermentation butyrique obtenue avec la racine de guimauve, l'oignon du lis, les semences de coings. — Action de l'eau sur la racine de consoude, les semences de lin, de fenugrec, et de psyllium. — Extraction de nouveaux ferments butyriques des semences de coing, de lin, des racines de guimauve, etc. — Fermentation butyrique avec ces ferments et le sucre, par A. Laroque. (Journal de pharmacie, nouvelle série, t. VI, p. 349-360 ; 1844.)

Sur les acides volatils du beurre, par Lerch. (Annales de Liebig, t, XLIX, p. 212.)

Sur la butyrone, par Chancel. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XVIII, p. 1023 ; 1845.)

Note sur la formation de l'acide butyrique par l'action de l'acide nitrique sur les graisses, par A. Caillot. (Revue scientifique, t. XX, p. 387 ; 1846.)

Sur la préparation de l'acide butyrique, par Schubert. (Journal f. prakt. chemie, t. XXXVI, p. 47.)

(*Note du traducteur.*)

Nöllner, en 1841, essaya le premier de préparer l'acide butyrique par voie de fermentation. Il employa à cet effet le tartrate calcique. Voici son procédé. Il mêla du tartre brut avec de l'hydrate calcique, pour en saturer l'acide tartrique, et fit bouillir la solution de tartrate potassique neutre, ainsi formé, avec du gypse, afin de porter de même l'acide tartrique sur la chaux. Après la filtration du liquide, il obtint, sur la toile, du tartrate calcique, mêlé aux matières organiques du tartre. Il agita ce mélange avec de l'eau, et l'abandonna quelque temps à la température ordinaire de l'été : la fermentation s'y établit, et il se dégagea de l'acide carbonique, pendant qu'il se produisit dans l'eau un sel calcique soluble. Ce sel, distillé avec de l'acide sulfurique, donna un acide volatil, qui ressemblait, à beaucoup d'égards, à l'acide acétique, et qu'il appela, à cause de cela, *acide pseudo-acétique*. Un échantillon du pseudo-acétate plombique me fut envoyé pour le soumettre à l'analyse, d'où il résulta que ce sel était, en grande partie, du butyrate plombique, mêlé d'une petite quantité d'acétate plombique. Cette formation de l'acide butyrique par voie de fermentation, à l'aide du tartrate calcique, parut alors très-problématique, et elle ne fut, autant que nous sachions, répétée par personne. Deux ans après, en 1843, *Pelouze* et *Gélis* firent voir que l'acide butyrique peut s'obtenir très-facilement et en abondance au moyen de la fermentation du lactate sodique.

L'acide butyrique se rencontre, dans le règne animal, non-seulement dans le beurre et d'autres matières, mais encore dans la sueur et l'urine. Il existe, en outre, dans toutes les liqueurs aigres où il se produit, de l'acide lactique qui éprouve ensuite la transformation butyrique. On le trouve encore dans le tan, dans le jus des concombres confites, etc.

D'après le procédé de *Pelouze* et *Gélis*, on obtient l'acide butyrique de la manière suivante : A une solution de sucre, marquant 10° au saccharimètre, on ajoute un peu de caséine et assez de craie pour saturer tout l'acide butyrique qui pourrait se former ; on expose de ce mélange, à une température de + 25° à + 30°, dans un flacon fermé, muni d'un tube à dégagement de gaz. La masse parcourt une série de phénomènes divers. La fermentation visqueuse, qui s'établit la dernière, se change en fermentation lactique, et celle-ci en fermentation butyrique. Alors souvent l'une commence avant que l'autre soit terminée. Le dégagement de gaz

augmente continuellement; peu à peu le gaz hydrogène se mêle au gaz acide carbonique, et le dégagement d'hydrogène indique le commencement de la formation de l'acide butyrique. Lorsque celle-ci est bien établie, le gaz hydrogène forme le tiers du gaz acide carbonique qui se dégage. Si, au bout de quelques semaines, il ne se dégage plus d'hydrogène, l'opération est terminée, et la solution ne renferme en général autre chose que du butyrate calcique.

Cette fermentation réussit bien plus sûrement en grand: On l'entreprit dans de telles proportions, qu'elle donna chaque fois 20 à 25 kilogrammes de butyrate calcique.

L'acide butyrique fut séparé de la manière suivante : on traita 1 kilogramme de butyrate calcique par 3 à 4 kilogrammes d'eau et 300 à 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce et on distilla de cette liqueur 1 kilogramme. Dans le liquide distillé on fit dissoudre du chlorure calcique fondu : le sel absorba de l'eau, de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide acétique, pendant que l'acide butyrique nageait à la surface. On décanta l'acide butyrique, et on le distilla dans une cornue tubulée, dans laquelle était plongé un thermomètre. On recueille à part ce qui passe lorsque le point d'ébullition s'est élevé à + 164°; c'est de l'eau mêlée d'acide butyrique. Ce qui passe ensuite à la distillation n'est que de l'acide butyrique, conservant le point d'ébullition à peu près invariable. On arrête la distillation lorsqu'il ne reste plus que peu de chose. Le résidu est de l'acide butyrique, coloré et sali par du chlorure et du butyrate calciques.

Le produit de la distillation est parfaitement pur après l'ébullition et la rectification.

Scharling a montré qu'en abandonnant au repos une bouillie de pommes de terre broyées, on voit s'y établir une fermentation, pendant laquelle il se produit une quantité considérable d'acide butyrique, qu'on peut ensuite séparer d'une manière avantageuse. Suivant *Schubert*, on obtient l'acide butyrique de la façon la moins coûteuse, en broyant des pommes de terre cuites et les mêlant avec du fromage et de l'eau (lait écrémé?), et abandonnant le mélange à la fermentation acide. Plus tard le même chimiste a dit qu'en employant, au lieu de caséine, de la craie et de la chair mêlées à des pommes de terre cuites ou à de l'amidon broyé d'eau, et exposant le mélange à la chaleur, on obtient une transformation beaucoup plus rapide : elle ne demande que le même nombre de

jours qu'elle aurait demandé de semaines avec l'emploi de la caséine. *Marchand* a trouvé que le suc acide des concombres confites renferme assez d'acide butyrique pour qu'il vaille la peine de l'en extraire ; et, selon *Larocque*, plusieurs plantes mucilagineuses, comme la racine de guimauve, les oignons de lis, les semences de coing, de *trigonella fœnumgræcum*, de lin, de plantain, mêlées avec une certaine quantité d'eau et de carbonate calcique, et abandonnées à l'évaporation spontanée, entrent en fermentation en dégageant des gaz, et donnent naissance à de l'acide butyrique qui s'unit à la chaux. *Larocque* se servit, pour ses expériences, de 500 grammes de racine de guimauve fraîche et de 334 grammes de racine desséchée, dans 4 litres d'eau. La racine fut auparavant réduite en petits morceaux ; la racine fraîche s'acidifia la première. De temps à autre on ajouta de la craie, pour saturer l'acide formé et hâter la fermentation. La masse développa du gaz, qui n'était d'abord que du gaz nitrogène ; puis un mélange d'hydrogène et de gaz acide carbonique. La température n'a pas été indiquée. Après cinq ou six semaines, la fermentation était accomplie, et il ne restait plus que le tissu cellulaire. Toutes les parties solubles, comme sucre, mannite, mucus, gomme, asparagine, etc., avaient été détruites ; d'autres parties, par exemple les racines de guimauve et les oignons de lis, ne paraissaient pas avoir produit de l'alcool. La solution renfermait du butyrate calcique, qui, traité par l'acide sulfurique et soumis à la distillation, donna l'acide butyrique ; ce dernier était séparé en partie par la décantation du liquide distillé, en partie par la saturation à l'aide du chlorure calcique.

L'acide butyrique est un liquide incolore, limpide, extrêmement mobile, qui exhale tout à la fois l'odeur du beurre rance et de l'acide acétique concentré ; sa saveur est acide et brûlante, et laisse sur la langue une tache blanche. Comme l'acide acétique, il exerce sur la peau une action vésicante. Son poids spécifique est $= 0,963$ $+ 15°$. On ne peut pas le solidifier à $- 20°$. Son point d'ébullition est à $+ 164°$; sa vapeur est inflammable, et brûle avec une flamme bleue. La densité de sa vapeur, d'après *Cahours*, est $= 3,07$. C'est là l'acide hydraté, qui jusqu'à présent n'a pu être obtenu à l'état anhydre. Il est soluble, en toute proportion, dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, les huiles grasses et volatiles. Dans une solution aqueuse bouillante, saturée, on peut le séparer par l'acide

phosphorique concentré, ainsi que par le chlorure calcique. Il nage sur le liquide comme une huile.

L'acide butyrique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	8	60,806
Hydrogène.	14	8,839
Oxygène.	3	30,355

Poids atomique : $= 988,32$; formule : $C^8 H^{14} O^3 = \overline{B}u$. L'acide hydraté se représente par $\dot{H}\overline{B}u$; son poids atomique est $= 1100,8$, et l'eau qu'il contient est de 10,218 pour cent. En réduisant les 28 volumes, par condensation, à 4 volumes, on trouve la densité de la vapeur, par le calcul, $= 3,0537$. Des expériences ultérieures de *Cahours* ont montré que le poids spécifique de la vapeur butyrique, déterminé à + 177°, est $= 3,68$, et qu'il diminue ensuite en raison inverse de la température jusqu'à + 261, point où il reste invariable. Le chiffre 3,68 correspond à une condensation de $3\frac{1}{3}$ volumes ; mais probablement il s'est réduit exactement à 3 volumes, à la température la plus basse à laquelle il puisse se maintenir sous forme de vapeur. D'après les expériences de *Binet* et *Cahours*, la même chose a lieu pour l'acide acétique et le gaz perchlorure phosphorique. Enfin, selon toute apparence, c'est une loi générale que, à des températures inégales, les gaz ou vapeurs de corps composés ont au moins deux degrés de condensation différents.

L'acide butyrique dérive de l'acide lactique : 2 atomes d'acide lactique et 1 atome d'eau forment 1 atome d'acide butyrique, pendant que 4 atomes d'acide carbonique et 8 atomes d'hydrogène sont mis en liberté à l'état de gaz. J'émettrai une hypothèse sur la composition rationnelle, à propos de la transformation de l'acide butyrique au moyen du chlore.

Les *butyrates* sont, en général, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. A l'état humide, ils exhalent l'odeur de l'acide butyrique, et cette odeur devient très-forte par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. Une quantité convenable d'acide sulfurique, décomposant le sel, en sépare l'acide butyrique sous forme d'une huile qui surnage le mélange. Les sursels et les soussels n'ont encore été l'objet d'aucun examen.

Butyrate potassique, $\dot{K}\,\overline{B}u$. Cristallisé entre + 25° et + 30°, il présente un aspect de choux-fleurs; sa saveur est légèrement sucrée, et d'un arrière-goût de beurre. Il s'humecte à l'air, et à + 15° il n'exige que 0,8 de son poids pour devenir liquide. Quand on mêle la solution concentrée de ce sel avec 0,23 de son poids d'acide butyrique, l'odeur du dernier disparaît, et le mélange ne réagit ni sur le papier de tournesol, ni ne décompose le carbonate potassique par l'action de la chaleur. Ces circonstances semblent indiquer l'existence d'un sursel. Par l'addition de l'eau, on rétablit la réaction acide.

Le *butyrate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{B}u$, se dessèche en une masse mamelonnée, moins déliquescente que le sel potassique.

Le *butyrate ammonique*, $\dot{N}H^4\,\overline{B}u$, n'a pas encore été examiné. L'acide cristallise d'abord dans le gaz ammoniac; puis il se convertit en un liquide épais, limpide, qui, après l'absorption d'une plus grande quantité de gaz, cristallise en aiguilles au bout de quelques jours. On ignore comment ce sel se comporte avec l'eau.

Butyrate barytique, $\dot{B}a\,\overline{B}u$. Il cristallise en longs prismes, incolores, flexibles, aplatis, et d'un éclat talqueux; sa saveur est un peu brûlante, alcaline, et légèrement butyreuse; il rétablit la couleur bleue de tournesol, rougie par un acide. Il est inaltérable à l'air. Il renferme 4 atomes d'eau de cristallisation, fond au-dessus de + 100°, et se prend, par refroidissement, en une matière vitreuse. Quand on en projette un fragment sur de l'eau, on le voit mouvoir continuellement comme le camphre, jusqu'à ce qu'il se soit dissous. 1 partie de sel exige 2,77 parties d'eau pour se dissoudre à + 10°. La solution peut se conserver longtemps sans qu'elle se décompose. Il est soluble dans l'alcool, même dans l'alcool anhydre bouillant, et se dépose par le refroidissement. On peut par là obtenir la séparation du butyrate et de l'acétate barytiques : le dernier est insoluble dans l'alcool anhydre. Comme, pendant la formation de l'acide butyrique à l'aide de la fermentation, il se produit quelquefois de l'acide acétique, on obtient (par la saturation des acides mélangés avec la baryte et l'évaporation de la liqueur) d'abord l'un des sels, cristallisé isolément; il se dépose ensuite un butyrate et acétate double barytique, sous forme de choux-fleurs. En faisant dessécher ce sel et bouillir dans

l'alcool anhydre, on dissout le butyrate barytique pendant que l'acétate reste.

Le *butyrate strontique*, $\dot{S}r\,\overline{B}u$, ressemble au sel précédent; il brunit par la chaleur, et exige 3 parties d'eau pour se dissoudre à + 4°.

Butyrate calcique, $\dot{C}a\,\overline{B}u$. Il cristallise en aiguilles transparentes très-déliées ; il est très-décomposable par la fusion, et se dissout, à + 15°, dans 5,69 parties d'eau ; mais sa solubilité diminue avec l'augmentation de la température, de manière qu'en chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition, la plus grande partie du sel se dépose en prismes transparents. Le butyrate calcique contient de l'eau de cristallisation, qui s'en va facilement à + 100°. Le sel anhydre donne, par la distillation sèche, une huile volatile suave, qu'on appelle *butyrone*, et sur laquelle nous reviendrons à propos de la distillation sèche. En mêlant le butyrate barytique avec deux tiers de son poids de butyrate calcique, et dissolvant le mélange dans l'eau, on obtient, par évaporation, un sel double cristallisé en octaèdres, et qui exige, à + 18°, 3,8 parties d'eau pour se dissoudre. On l'obtient quelquefois pendant la préparation des acides volatils du beurre, si la baryte employée pour leur saturation n'est pas exempte de chaux.

Butyrate magnésique, $\dot{M}g\,\overline{B}u$. Il cristallise en lames incolores, micacées, offrant tout à fait l'aspect de l'acide borique. Il renferme 5 atomes d'eau de cristallisation, qui s'en vont facilement par la chaleur.

Butyrate zincique, $\dot{Z}n\,\overline{B}u$. Il s'obtient en dissolvant le carbonate zincique dans l'acide butyrique ; il forme, par l'évaporation dans le vide, des lames brillantes très-fusibles. Par l'évaporation à l'air libre, il devient basique sans perdre d'acide. Par des évaporations réitérées il perd tant, qu'il ne conserve plus que le dixième de son poids d'acide butyrique.

Butyrate ferreux, $\dot{F}e\,\overline{B}u$. Le fer ne décompose pas l'eau contenant de l'acide butyrique, mais il s'oxyde peu à peu aux dépens de l'air, et se dissout dans l'acide. Le soussel jaune, qui prend naissance, paraît être soluble dans une grande quantité d'eau.

Butyrate plombique, $\dot{P}b\,\overline{B}u$. On l'obtient, à l'état solide et neutre, en évaporant dans le vide une solution de butyrate plombique

contenant un excès d'acide. Il cristallise en aiguilles fines, soyeuses. Quand on verse goutte à goutte de l'acide butyrique dans une solution concentrée d'acétate plombique, il se sépare, par l'agitation, un liquide pesant, dont on peut (après la décantation de la liqueur surnageante) enlever le reste avec un peu d'eau froide. Ce liquide conserve longtemps son état de fluidité; enfin, il se prend en une masse cristalline, et devient anhydre à + 130°. On n'a pas examiné si c'est du butyrate plombique pur, ou un sel double de butyrate et d'acétate plombiques. L'acide butyrique s'unit à l'oxyde plombique avec dégagement de chaleur; il forme alors particulièrement un soussel très-peu soluble dans l'eau, qui est troublé par l'acide carbonique de l'air. Ce sel est $\dot{P}b^3\overline{B}u$.

Le *butyrate* et l'*acétate plombiques* forment, comme les sels barytiques correspondants, un sel double qui cristallise sous forme de choux-fleurs. En dissolvant ce sel dans l'eau, et faisant digérer la solution avec une plus grande quantité d'oxyde plombique, on obtient, suivant *Noellner*, un soussel double dans la liqueur, qui, concentrée et exposée à un endroit frais dans un flacon bien bouché, commence au bout de quinze jours à déposer des cristaux; et ce dépôt se produit lentement pendant une semaine entière. Les cristaux forment de gros octaèdres limpides, qui ressemblent aux cristaux d'alun. Ces cristaux se conservent intacts dans un vase clos, et à une température inférieure à + 15°; au-dessus de cette température, ils se fondent en un liquide où le sel se dépose à l'état pulvérulent. Les cristaux fondent aussitôt sur la main, en y produisant la sensation du froid. Dans l'appareil dessiccateur le sel s'effleurit, en perdant plus de 42 centièmes d'eau. Quand on chauffe le sel fondu, une partie du dépôt pulvérulent se dissout, et, au bout d'une journée, il se dépose dans cette liqueur des tables cristallines, contenant moins d'eau et ne s'effleurissant plus. Si la solution du soussel double, abandonné à la cristallisation, est très-concentrée, il se forme, au bout de 12 à 24 heures, une masse cristalline mamelonnée, qui, après la décantation de la liqueur, commence à se fendiller avec bruit, à une douce chaleur. En mêlant la solution bouillante et étendue du soussel avec de l'ammoniaque caustique, on obtient, par le refroidissement de la liqueur, des cristaux microscopiques, déliés, d'un sel encore plus basique. — Si le soussel est souillé de butyrate ferrique, les cristaux deviennent rouges. En chauffant la liqueur fer-

rugineuse jusqu'à l'ébullition, le sel ferrique se sépare ; et si l'on ne filtre pas la liqueur, le précipité se redissout par le refroidissement, et les cristaux se colorent.

Butyrate cuivrique, $\dot{C}u\overline{B}u$. Il cristallise par refroidissement, quand on a saturé l'acide butyrique à chaud par du carbonate cuivrique. Il forme des prismes à huit pans, d'un vert bleuâtre, contenant deux atomes d'eau de cristallisation, dont une partie s'en va à + 100° ; le reste n'est expulsé qu'à la température à laquelle le sel commence à se décomposer. Par l'ébullition de la liqueur, il se sépare un soussel bleu, qui brunit par l'action prolongée de l'ébullition.

Butyrate mercureux, $\dot{H}g\overline{B}u$. Il est très-peu soluble dans une solution chaude, et s'y dépose en lames blanches minces.

Butyrate argentique, $\dot{A}g\overline{B}u$. Il cristallise en lamelles blanches déliées ; il est aussi peu soluble que l'acétate.

Transformations de l'acide butyrique. 1. *Action du chlore.* L'action du chlore a été étudiée par *Pelouze* et *Gélis*. Quand on verse quelques gouttes d'acide butyrique concentré dans un flacon rempli de gaz chlore, il se forme de l'acide chlorhydrique, et le flacon se recouvre à l'intérieur de petits cristaux d'acide oxalique et d'un liquide épais qui est de l'acide butyrique, dans lequel 4 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 4 atomes de chlore. On obtient ce composé le plus facilement et sans mélange d'acide oxalique, en mettant l'acide butyrique dans un appareil à boules (semblable à celui qu'on emploie dans les analyses organiques pour absorber l'acide carbonique par la potasse), et y introduisant du gaz chlore anhydre. Quand on expose l'appareil à l'action de la lumière directe du soleil, le chlore est absorbé à mesure qu'il y arrive, quelque rapide que soit son passage. Le chlore doit être introduit pendant plusieurs jours, avant qu'il cesse d'être absorbé. Le liquide est ensuite jaune. Quand on le maintient alors dans un bain d'eau entre + 80° et + 100°, pendant qu'on y fait arriver un courant de gaz acide carbonique anhydre, le gaz acide chlorhydrique s'en va par l'évaporation, tandis que l'acide chlorobutyrique reste.

Cet acide est un liquide incolore, épais, plus pesant que l'eau, doué d'une odeur particulière qui rappelle un peu celle de l'acide butyrique. On peut le distiller ; mais pendant cette opération il se décompose en partie, surtout si l'on dépasse le point d'ébullition de

l'acide : il se dégage du gaz acide chlorhydrique, et l'odeur du liquide distillé change. Il est inflammable, et brûle avec une flamme verte et un fort dégagement d'acide chlorhydrique. Il ne se dissout pas, ou d'une manière insignifiante, dans l'eau, tandis qu'il se dissout en toute proportion dans l'alcool. Il se compose de $\dot{H} + C^8 H^{10} Cl^4 O^3$. Il se combine avec les alcalis pour former des sels très-solubles.

Exposé longtemps à l'action du gaz chlore sous l'influence d'une forte lumière du soleil, cet acide donne naissance à des cristaux qui se forment lentement, jusqu'à ce que la masse devienne enfin compacte et blanche. Pressé entre des doubles de papier, puis dissous dans l'éther et soumis à une évaporation lente, il produit des prismes rhomboïdaux, qui se fondent à + 140°, et se sublimement au-dessus de cette température sans subir une altération sensible. Ils sont insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, et se composent de $\dot{H} + C^8 H^6 Cl^8 O^3$. Ce corps forme des sels particuliers avec les alcalis.

On peut appeler le premier de ces acides acide *chlorobutyrique*, et le dernier *acide bichlorobutyrique*. Les expériences, tentées dans le but d'y échanger encore une plus grande quantité d'hydrogène, ont complétement échoué. Il est donc évident que des 14 atomes d'hydrogène dans l'acide butyrique on n'en peut échanger que 8 contre du chlore. Quatre de ces atomes sont très-facilement éliminés, tandis que les quatre autres exigent une action prolongée du chlore, aidée de la lumière directe du soleil. De là on pourrait se faire une idée de la composition rationnelle de l'acide butyrique : on peut le considérer comme un acide copulé, dont 8 atomes d'hydrogène jouent le rôle de copule. Mais il est difficile de dire combien il y a d'atomes de carbone. En admettant la copule $= C^4 H^8$ ou $2\,C^2 H^4$, c'est-à-dire 2 atomes d'élayl, il reste pour l'acide contenu dans l'acide butyrique, $C^4 H^6 O^3$, qui représente la composition de l'acide acétique, semblable, sous plusieurs rapports, à l'acide butyrique. L'acide chlorobutyrique serait alors $= C^4 H^4 \mathfrak{C}l^2$ ou $2\,C^2 H^2 Cl^2 + \overline{A}c$, et l'acide bichlorobutyrique $= C^4 \mathfrak{C}l^4$ ou $(2\,\mathfrak{C}\,Cl^2) + \overline{A}c$. Quoi qu'il en soit, on peut supposer que l'acide acétique lui-même soit un acide oxalique copulé, de manière que, dans l'hypothèse établie, une copule s'ajoute à l'autre. Nos connaissances sur les acides copulés sont cependant encore

trop bornées pour qu'il soit possible d'émettre à cet égard un jugement définitif.

On n'a pas examiné l'action que le *brôme* exerce sur l'acide butyrique ; mais on peut prévoir qu'elle ressemble à celle du chlore. L'*iode* ne fait que se dissoudre dans l'acide, un peu plus à chaud qu'à froid, de manière qu'il cristallise dans une solution préparée à chaud.

2. *Action des acides.* L'*acide sulfurique* se mêle, en toute proportion, avec l'acide butyrique ; et de ce mélange on peut, par une distillation modérée, séparer l'acide butyrique. En chauffant le mélange plus fortement, il se manifeste des indices d'une décomposition réciproque, dont on n'a pas encore examiné les produits. De même on n'a pas non plus examiné l'action qu'exerce sur l'acide butyrique un mélange d'acide sulfurique et de bichromate potassique ou d'oxyde manganique. L'acide *nitrique* agit peu sur l'acide butyrique. Produit par l'action de l'acide nitrique sur la graisse, l'acide butyrique est entraîné, pendant la distillation, par l'acide nitrique, et se recueille dans le récipient.

3. *Action de l'ammoniaque.* L'ammoniaque change l'acide butyrique de façon que 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se porte sur 1 atome d'acide, pour former de l'eau et de l'amide, qui s'unit ensuite à un degré inférieur d'oxydation de l'acide, pour former de la *butyramide* $= NH^2 + C^8 H^{14} O^2$. Comme on ne peut obtenir l'acide butyrique anhydre isolément, on se sert, pour cette réaction, du butyrate éthylique, composé liquide qu'on prépare en distillant un mélange d'alcool et d'acide butyrique, et qu'on décrira à l'histoire des éthers. On mêle 1 partie de butyrate éthylique avec 6 ou 8 parties d'ammoniaque caustique concentrée, et on laisse le mélange, pendant dix à douze jours, dans un flacon, en l'agitant souvent. L'oxyde éthylique est alors séparé par l'ammoniaque, et se trouve, comme d'ordinaire, changé en alcool, pendant qu'il se forme de la butyramide, qui se dissout dans l'ammoniaque. Après que le butyrate éthylique a disparu, on évapore le liquide, dans un bain d'eau, jusqu'à réduction de deux tiers, et on le laisse refroidir. La butyramide se dépose alors en tables nacrées, incolores, transparentes, inaltérables à l'air, d'une saveur rafraîchissante, douceâtre, suivie d'un arrière-goût amer. A + 115°, la butyramide se fond en un liquide incolore, et au delà de cette température on peut la sublimer sans résidu. Elle est très-soluble

dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. Elle se dissout aussi dans l'alcool et l'éther. Par les acides étendus et les alcalis, elle se décompose comme les amides : elle se convertit en acide butyrique et en ammoniaque. On n'a pas examiné si on peut la combiner avec l'acide butyrique, pour former de l'acide butyramique.

ACIDE MÉCONIQUE (*Acidum meconicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Sertürner* en même temps que la morphine, avec laquelle il se trouve combiné dans l'opium. Le nom d'acide méconique est dérivé du nom *meconium*, qu'on applique, en pharmacologie, aux espèces inférieures de l'opium. Les propriétés et les transformations de l'acide méconique ont été étudiées par *Robiquet ;* sa composition a été déterminée par *Liebig*. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé dans aucune autre matière végétale.

La méthode la plus sûre et la plus précise pour préparer cet acide a été indiquée par *Robiquet*. D'après ce chimiste, on découpe l'opium en disques minces, qu'on épuise, à plusieurs reprises, avec de l'eau à 38°; les solutions obtenues de cette manière sont évaporées dans un vase en fer-blanc, et mêlées avec une petite quan-

(1) Sources à consulter : *Quelques observations sur l'opium*, par Sertürner. (Annales de Gilbert, t. LXIV, p. 64-66.)

Recherches sur la morphine et l'acide méconique, par Vogel. (Journal de Schweigger, t. XX, p. 190-198.)

Note sur la découverte de l'acide méconique et de la morphine, par Vogel. (Journal de pharmacie, t. VI, p. 1790; 1820.)

Sur la morphine et l'acide méconique, par Geyer. (Annales de Schweigger, t. XXV, p. 382-404.)

Sur l'extraction du méconate de morphine de l'opium, par Menici. (Giornale di fisica, t. VIII, p. 240; 1825.)

Note sur l'acide méconique, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. LIII, p. 425-431.)

Sur la composition de l'acide méconique et de l'acide métaméconique, par J. Liebig. (Annales de Liebig, t. VII, p. 237-241.)

Préparation, propriété et analyse de l'acide méconique et de l'acide métaméconique, par Robiquet et Liebig. (Journal f. prakt. chimie, t. I, p. 279-292.)

Note sur la préparation de l'acide méconique, par Gregory. (Annales de Liebig, t. XXIV, p. 43-45.)

Documents pour servir à la connaissance des propriétés chimiques de l'acide méconique, par Wackenroder. (Archives de pharm., t. XXV, p. 167-176; 1841.)

(*Note du traducteur.*)

tité de marbre grossièrement pulvérisé pour saturer l'acide libre. Dès que la liqueur a atteint la consistance d'un sirop, on y ajoute un excès d'une solution concentrée de chlorure calcique; et après avoir fait bouillir le mélange, on décante la liqueur et on la laisse refroidir. Par ce moyen, il se précipite du méconate calcique. La séparation de ce sel est d'autant plus complète, que la solution a été plus concentrée avant l'addition du chlorure calcique. On mêle la masse avec de l'eau froide, on filtre la liqueur qui sert à préparer la morphine, et on exprime le méconate calcique non dissous. On en délaye ensuite 10 parties dans 100 parties d'eau, que l'on chauffe à 90°, mais pas au delà, attendu que l'acide méconique s'altère à une température plus élevée. On y ajoute peu à peu, en agitant vivement, autant d'acide chlorhydrique pur qu'il en faut pour dissoudre le méconate calcique qui forme la majeure partie du précipité. Il y reste un peu de gypse. On verse immédiatement la liqueur sur un filtre qui doit être exempt d'oxyde ferrique, car autrement la liqueur se colorerait en rouge. Elle dépose, par le refroidissement, des cristaux légers, et nacrés de biméconate calcique. On les presse dans une toile, on les redissout dans l'eau à + 90°, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, représentant la moitié du poids du méconate calcique d'abord employé; on chauffe encore quelques instants entre 80 et 90°, et on laisse refroidir. Il se dépose des cristaux d'acide méconique. Quelquefois ces cristaux sont mêlés de biméconate calcique plus léger, et souvent plus blanc. Il faut alors recommencer le traitement par l'acide chlorhydrique, ou séparer les cristaux du sel calcaire par la lévigation. Si les cristaux obtenus, exprimés et chauffés sur une lame de platine, laissent un résidu, il faut les redissoudre à + 90° dans de l'eau chaude, les traiter par l'acide chlorhydrique, et les faire cristalliser de nouveau. Mais lors même qu'il ne reste pas de résidu sur une lame de platine, l'acide n'est pas encore pur, car il a une couleur jaune grisâtre. Pour détruire celle-ci, on mêle l'acide cristallisé avec trois ou quatre fois son poids d'eau, on le réduit en poudre fine, et on le sature avec une solution concentrée de potasse caustique. On chauffe la masse pultacée, ainsi produite, à une douce chaleur, jusqu'à ce que le sel soit dissous, ce qui exige souvent une légère addition d'eau. Ensuite, par le refroidissement, le méconate potassique se dépose tout blanc; on le presse pour le séparer du liquide coloré qui renferme

encore du méconate, bien qu'il ne donne plus d'acide pur. On dissout ensuite le sel blanc de nouveau, pour le faire encore cristalliser; on le décompose, comme le méconate calcique, par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, la liqueur dépose l'acide méconique, sous la forme de belles écailles transparentes et incolores.

Par une modification introduite plus tard dans cette méthode de préparation, on ne décompose pas immédiatement le biméconate calcique, mais on le purifie par une nouvelle cristallisation. On dissout ensuite le sel purifié dans l'eau, entre + 80 et + 90°; on précipite la chaux par du carbonate potassique; on fait cristalliser le méconate alcalin ainsi formé, et on le décompose ensuite par l'acide chlorhydrique, comme on vient de l'indiquer.

Par un refroidissement lent, l'acide méconique cristallise en aiguilles. Ce sont des prismes déliés, droits, rhomboïdaux; quand ils forment des écailles cristallines ou des lamelles, ils ont la même base fondamentale; seulement deux côtés opposés du prisme sont élargis au point de ressembler à des tables.

L'acide méconique est inodore, et il a une saveur faible, mais distinctement acide; il ne s'altère pas à l'air, et exige, pour se dissoudre, quatre fois son poids d'eau bouillante, d'où il se sépare, de nouveau, en majeure partie, par le refroidissement. Cependant il ne faut pas le faire bouillir avec de l'eau, parce qu'il éprouve un changement remarquable, et qu'il se transforme en partie en un acide nouveau, en partie en une substance brune, extractive. Même à l'état sec, il ne supporte guère une température plus élevée que + 120° sans s'altérer; de sorte qu'il suffit d'une chaleur très-faible pour le transformer en un acide différent, sublimable, que *Sertürner* et d'autres chimistes après lui confondirent avec l'acide méconique, jusqu'à ce que *Pelletier* eût démontré que l'acide sublimé n'a plus les propriétés de l'acide méconique. L'acide méconique produit, avec les sels ferriques neutres et avec l'hydrate ferrique, une coloration d'un beau rouge, semblable à celle que développe, dans les mêmes circonstances, l'acide hydrosulfocyanique; cette réaction caractérise également les acides dans lesquels l'acide méconique se transforme par la chaleur. C'est pourquoi on ne découvrit pas immédiatement la différence qui existe entre l'un et l'autre composé. L'acide méconique a une tendance remarquable à se combiner avec le charbon de lessive

du sang. On peut bien, il est vrai, se servir de ce charbon pour clarifier la solution bouillante de l'acide coloré, et obtenir par ce moyen l'acide à l'état incolore; mais *Liebig* a fait voir que, dans cette expérience, une grande partie de l'acide se combine avec le charbon, d'où on peut ensuite l'extraire au moyen d'un alcali.

L'acide méconique cristallisé contient de l'eau; chauffé à + 100° dans un courant d'air sec, il tourne au blanc de lait sans se réduire en poudre, et perd 21 pour cent d'eau.

L'acide desséché à + 100° se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	7 ou 14	42,040
Hydrogène.	4 ou 8	1,995
Oxygène..	7 ou 14	55,965

Il paraît évident que l'acide méconique, desséché à + 100°, ne saurait être considéré comme un acide anhydre; mais on ignore la proportion d'eau qu'il renferme, parce que les expériences ont donné à cet égard des résultats divergents. Au lieu d'employer, dans ces expériences, les combinaisons de l'acide méconique avec les bases, telles que la potasse ou la baryte, on s'est servi des méconates plombique et argentique, qui, dans des cas douteux, conduisent souvent à des erreurs. En précipitant une solution d'acide méconique par le nitrate argentique, *Liebig* obtint un précipité blanc, qui donna à l'analyse $2\,\dot{A}g + C^{14}\,H^{4}\,O^{12}$; mais par ce traitement du méconate ammoniacal à l'aide du sel argentique, il se forma un précipité pultacé jaune, pendant que la liqueur devint acide; et ce précipité était composé suivant la formule $3\,\dot{A}g + C^{14}\,H^{4}\,O^{11}$. Le premier se convertit dans le même sel par l'ébullition dans l'eau. Par l'analyse il est cependant facile de constater que la proportion d'eau est, d'après l'expérience, d'un tiers plus élevée que n'en donne la formule calculée; et on n'a rien fait pour assurer si l'acide du sel argentique jaune était réellement de l'acide méconique non altéré. En précipitant l'acétate plombique par de l'acide méconique, *Stenhouse* obtint un sel plombique, composé de $3\,\dot{P}b + C^{14}\,H^{6}\,O^{13}$. On peut sans doute concilier ces résultats ensemble, en admettant que l'acide desséché à + 100°

est $= 2\dot{H} + C^{14}H^{4}O^{12}$, le sel argentique $= \dot{A}g^{2} + C^{14}H^{4}O^{12}$, et le sel plombique $= \dot{P}b^{2} + C^{14}H^{4}O^{12} + \dot{H}\dot{P}b$; et que dans le sel jaune l'élément électro-négatif a perdu 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, qui se sont réunis pour former de l'eau, et ont produit ainsi un acide transformé. Mais ce n'est là qu'une simple manière de voir, qui n'explique pas la composition rationnelle de l'acide méconique. C'est évidemment un acide copulé, contenant peut-être 2 atomes d'acide pour 1 atome de copule, et qui doit, dans les sels neutres, saturer 2 atomes de base. L'acide chélidonique nous fournira un exemple tout à fait semblable.

Les *méconates* sont, en général, peu solubles et très-cristallisables. L'acide a une tendance particulière à former des sursels. Ils ont été peu examinés, et, parmi ceux qui ont été décrits, il y en a peut-être plusieurs qui sont des pyroméconates.

Les méconates ont été examinés par *Sertürner*, *Choulant* et *John*. Chauffés jusqu'au rouge, ils sont décomposés, et l'acide méconique est détruit. Ils sont en général insolubles dans l'alcool.

La couleur rouge de sang que les sels ferriques communiquent aux méconates sert de caractère distinctif pour ces derniers. Cette couleur ressemble exactement à celle que les rhodanures donnent avec les sels ferriques. Elle s'en distingue cependant en ce que la couleur rouge ne disparaît pas, selon les expériences de *Vogel*, par l'addition du chlorure aurique, si elle tient à la présence de l'acide méconique; tandis que si elle est due à un rhodanure, elle est détruite par le chlorure aurique, pendant que la liqueur se colore en jaune. Elle est détruite aussi par le chlore et l'eau régale. On ignore encore, dans le sel neutre, le rapport qui existe entre l'acide et la base.

Le *méconate potassique* cristallise en tables et en feuilles, se dissout dans deux parties d'eau froide, et contient de l'eau de cristallisation.

Biméconate potassique. Il se dépose lorsqu'on ajoute de la potasse, par petites portions, à une dissolution d'acide méconique. Il se redissout, si l'on emploie une trop grande quantité d'alcali.

Le *méconate sodique* s'obtient, d'après *Sertürner*, en mêlant une infusion spiritueuse d'opium avec une dissolution spiritueuse d'acétate sodique; le méconate se précipite, et peut être lavé à l'alcool. On l'obtient aussi en faisant digérer le méconate barytique

avec une dissolution aqueuse de sulfate sodique. Ce méconate sodique exige, pour sa dissolution, cinq parties d'eau, et cristallise, après l'évaporation, en aiguilles fines, qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation. D'après les expériences de *John*, il existe un surméconate et un sousméconate sodiques, et ces deux sels sont cristallisables et très-solubles dans l'eau. Le sel basique s'effleurit à l'air.

Le *méconate ammonique* cristallise en prismes quadrilatères, se dissout dans 1 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau, abandonne de l'eau quand on le chauffe, et se sublime ensuite sans se décomposer. Le *bisel* se produit en faisant chauffer la dissolution du sel neutre avec une plus grande quantité d'acide, et en laissant refroidir le tout. Pendant le refroidissement, le bisel peu soluble cristallise.

Le *méconate barytique* est peu soluble dans l'eau; néanmoins l'eau de baryte n'est pas précipitée par l'acide méconique.

Méconate calcique. Il cristallise en groupes stellaires, et exige, pour se dissoudre, huit parties d'eau. Le *bisel* cristallise en prismes, et se dissout difficilement dans l'eau. On trouve les autres détails de ce sel à la préparation de l'acide méconique.

Le *méconate magnésique neutre* est peu soluble. Le *sursel* se dissout facilement; il cristallise en aiguilles aplaties, brillantes et transparentes; sa saveur est acide et en même temps amère.

Le *méconate yttrique*, $\dot{Y}\,\overline{M}e$, est, d'après *Berlin*, peu soluble dans l'eau; cependant une solution d'yttria n'est pas précipitée par l'acide méconique. Lorsque l'acide n'est pas tout à fait pur, le sel qu'il donne est encore moins soluble.

Le *méconate ferreux* est un sel incolore très-soluble, qui devient rouge à l'air, et plus promptement encore quand on y ajoute de l'acide nitrique. Le *méconate ferrique* est un sel soluble, d'un beau rouge, qui perd cette couleur tant par l'action de la chaleur que par celle de l'acide sulfureux ou de l'oxyde stanneux; mais il la reprend par oxydation. L'acide méconique ne précipite le sulfate ferrique ni dans l'alcool, ni dans l'eau.

En traitant du sulfate ferrique neutre par du méconate ammoniacal, on obtient, au bout d'un instant, un précipité rouge cinabre, pulvérulent, qu'on peut laver à l'eau froide. Il est soluble dans l'eau chaude ainsi que dans les acides étendus, et peu soluble dans l'alcool. Quand on mêle la solution aqueuse avec de

la potasse, il se précipite de l'oxyde ferrique pendant qu'il se dégage de l'ammoniaque, et la couleur rouge disparaît. En y ajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation de l'alcali, on fait renaître la couleur rouge, qui disparaît de nouveau par un excès d'acide. Quand on maintient la solution aqueuse à + 50°, le sel s'altère pendant que l'oxyde ferrique est réduit à l'état d'oxyde ferreux; mais le sel se conserve quand on le dessèche d'abord à l'air, et qu'on le chauffe ensuite à + 100°.

On a fait un très-grand nombre d'analyses de ce sel; mais les résultats, malgré leur concordance, ne conduisent pas à une véritable formule. Ce qui paraît certain, c'est que c'est un méconate double ferrique et ammonique. Il donna, à l'analyse, 4,22 pour cent d'ammoniaque et 23,05 pour cent d'oxyde ferrique; le reste était de l'acide et de l'eau. Le carbone de l'acide était 31,33 pour cent.

En mêlant une solution éthérée anhydre avec une solution éthérée anhydre d'acide méconique, on obtint un précipité rouge-brun, qui était tellement soluble dans l'eau, qu'il se séparait sous forme d'une huile rouge lorsque l'éther était hydraté. Ce sel renfermait 25,7 pour cent de carbone et 30,82 pour cent d'oxyde ferrique; mais il était impossible d'en tirer une formule, bien que l'analyse eût donné le même résultat avec trois préparations différentes.

Le *méconate plombique* se précipite, quand on verse goutte à goutte l'acide méconique dans de l'acétate plombique neutre. La composition du précipité, comme on l'a déjà indiqué plus haut, est $= 3\,\dot{P}b + C^{14}\,H^{6}\,O^{13}$; on ne peut obtenir une combinaison avec moins d'oxyde plombique. La quantité d'oxyde plombique y est de 63,5 pour cent. En employant, au lieu de l'acétate neutre, le sousacétate plombique, le précipité qui se produit renferme plus d'oxyde plombique, savoir, de 68,4 à 74,76 pour cent. Mais sa quantité varie dans différentes expériences. Ces sels plombiques sont insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique; l'acide nitrique lui-même n'y réagit que difficilement.

Le *méconate stanneux* forme un précipité blanc qui se redissout dans un excès de chlorure stanneux.

Méconate cuivrique. Une solution d'acétate cuivrique est précipitée en jaune verdâtre par l'acide méconique libre, et en vert émeraude par le méconate potassique.

Le *méconate mercureux* se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une mousse floconneuse, jaune clair, insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'acide nitrique.

Le *méconate mercurique* se présente de même sous forme d'un précipité floconneux et jaune; mais il se dissout assez facilement dans les acides nitrique et acétique, ainsi que dans une solution de sel marin.

Le *méconate argentique* s'obtient en mêlant une solution de nitrate argentique neutre avec une solution d'acide méconique. C'est un précipité blanc de neige, qui se convertit, par le lavage et la dessiccation, en lamelles cristallines brillantes. Ce sel se dissout dans une petite quantité d'acide nitrique concentré, de manière à former une liqueur limpide. En chauffant la solution, il se produit une vive effervescence, en même temps qu'il se forme un précipité blanc, caséeux, de cyanure argentique. Ce dernier est détruit par une trop grande quantité d'acide nitrique. Le cyanogène produit ici, aux dépens de l'acide méconique et du nitrogène, de l'acide nitrique. Il reste, dans la liqueur, de l'oxalate argentique, qui est précipité par la saturation de l'acide.

Transformations de l'acide méconique. L'acide méconique est au nombre des acides qui changent le plus facilement leur composition ; mais ces changements n'ont pas été étudiés avec méthode. L'action des corps halogènes n'a pas été encore examinée. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent pas à la température ordinaire ; mais l'acide nitrique le décompose aussitôt avec une telle violence, qu'il n'est guère possible d'empêcher la masse de déborder, même en n'employant que très-peu d'acide méconique. Il se forme en même temps beaucoup d'acide oxalique.

L'acide méconique, dissous dans l'eau, se décompose par l'ébullition : il se dégage du gaz acide carbonique, et un acide nouveau, l'acide coménique, prend naissance dans la liqueur. Une addition d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique hâte la décomposition au point qu'elle a lieu avec effervescence. L'acide solide subit, par la chaleur, la même décomposition qu'en dissolution. Quand on fait bouillir l'acide dans l'hydrate potassique concentré, il se forme de l'oxalate et du carbonate potassique, ainsi qu'une combinaison de potasse avec un corps huminoïde, brun ou rougeâtre.

Acide coménique (*Acidum comenicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Robiquet*, qui l'appela *acide paraméconique*. *Liebig* en détermina le premier exactement la composition, et lui donna le nom d'*acide métaméconique*. Comme aucun de ces noms ne fut trouvé bien convenable, on adopta celui d'*acide coménique* que j'avais d'abord proposé ; ce nom dérive d'une transposition des lettres du mot *acide méconique*. *Robiquet* trouva que cet acide se forme lorsqu'on fait bouillir longtemps une solution d'acide méconique. En même temps il se développe de l'acide carbonique. La liqueur devient peu à peu brune. Pendant le refroidissement, elle dépose des cristaux durs, rouges, qu'on parvient à décolorer en les redissolvant dans l'eau bouillante, et en traitant la liqueur par du charbon animal. Dans cette ébullition, l'acide subit deux espèces de décompositions, indépendantes l'une de l'autre. La première produit une substance extractive, qui colore la liqueur d'abord en brun, puis en noir; la seconde ne donne que de l'acide carbonique et de l'acide coménique. L'une ou l'autre décomposition peut s'opérer, selon les circonstances. *Robiquet* a observé que si l'on fait bouillir uniformément une solution de méconate potassique, et qu'on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se produit une vive effervescence due à un dégagement de gaz acide carbonique, et que si on laisse ensuite refroidir la liqueur, l'acide coménique formé se prend en cristaux incolores ou légèrement teints en jaunâtre. D'après *Liebig*, lorsqu'on ajoute de l'acide méconique à de l'acide chlorhydrique bouillant, et qu'on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, l'acide méconique se transforme, sans reste, en acide coménique. Dans ce phénomène, l'action de l'acide chlorhydrique pourrait être attribuée à la force que nous avons désignée plus haut par le nom de force catalytique; de sorte

(1) Sources à consulter : *Sur un nouvel acide, résultant de la décomposition de l'acide méconique*, par Winkler. (Répert. de Buchner, t. LIX, p. 42-44; 1837.)

Sur les produits de distillation de l'acide méconique, par J. Stenhouse. (Philosoph. magasine; févr. 1844.)

Sur quelques méconates et coménates, par J. Stenhouse. (Annales de Liebig, t. LI, p. 231-242; 1844.)

(*Note du traducteur.*)

que cet acide opérerait la transformation de l'acide méconique en acides carbonique et coménique, de la même manière que le ferment transforme le sucre en alcool et en acide carbonique, et que le platine décompose le suroxyde hydrique en eau et en oxygène.

Stenhouse indique, comme la meilleure méthode de préparation de l'acide coménique, de faire bouillir le méconate calcique avec un grand excès d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement de la liqueur, l'acide coménique se dépose en cristaux rouges compactes, qui se dissolvent, à chaud, dans une solution concentrée de carbonate potassique : on sature la liqueur aussi exactement que possible, et on la filtre bouillante. Le coménate potassique s'y dépose exempt de chaux. L'eau mère est fortement colorée; on la décante, et on sépare le reste des cristaux en les lavant avec un peu d'eau froide. On décompose ensuite le sel à l'aide de l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide séparé est encore un peu coloré. On le dissout ensuite dans l'eau bouillante, on traite la solution par le charbon animal, et on fait cristalliser l'acide deux ou trois fois. On en constate la pureté en le brûlant sur une lame de platine, de manière à ne laisser aucun résidu.

On peut encore préparer l'acide coménique à l'état solide, en exposant l'acide méconique à une température plus élevée. A environ + 200°, il commence à se dégager de l'acide carbonique; en portant ensuite la température graduellement jusqu'à + 230°, mais pas au delà, on obtient l'acide coménique comme résidu, sous forme d'une poudre grise, un peu cristalline, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

L'acide coménique jaune ou rouge s'obtient facilement à l'état incolore en le dissolvant dans l'eau bouillante, et en traitant la liqueur par du charbon animal. Pendant le refroidissement, il cristallise en grains ou en mamelons durs comme des pierres. Il exige, pour se dissoudre, 16 fois son poids d'eau à 100°. L'air ne lui fait pas éprouver d'altération, et on peut l'exposer à un courant d'air sec à 120°, sans qu'il diminue de poids.

L'acide cristallisé se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	6	46,196
Hydrogène.	4	2,558
Oxygène..	5	51,246

En combinant cet acide, par voie de double décomposition, avec l'oxyde argentique, on obtient un sel jaune, qui se compose de $\dot{A}g + C^6 H^2 O^4$. En traitant le nitrate argentique par une solution d'acide coménique libre, on obtient un précipité blanc, composé de $\dot{A}g + C^{12} H^6 O^9$: c'est le bicoménate argentique $= \dot{A}g + C^6 H^2 O^4 + \dot{H} C^6 H^2 O^4$. Cette réaction démontre que l'acide cristallisé renferme 1 atome d'eau, et que l'acide anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	6	52,215
Hydrogène.	2	1,445
Oxygène..	4	46,340

Poids atomique : = 863,20 ; formule : $C^6 H^2 O^4 = \overline{K}m$. L'acide hydraté $= \dot{H} \overline{K}m$ a le poids = 975,68, et renferme 11,528 pour cent d'eau. Il se peut que ce poids atomique soit le double de ce nombre ; mais nous n'en serons certains que lorsque nous connaîtrons la composition rationnelle de l'acide.

La formation de l'acide coménique aux dépens de l'acide méconique s'effectue d'une manière toute simple : le composé $C^{14} H^8 O^{14}$ perd 2 atomes d'acide carbonique $= C^2 O^4$, et le reste $= C^{12} H^8 O^{10}$ représente 2 atomes d'acide coménique hydraté.

Les *coménates* ont été jusqu'à présent peu étudiés, et on n'en a décrit qu'un petit nombre. L'acide coménique ne comporte pas un excès d'alcali sans recevoir une teinte jaune. On prépare donc les coménates alcalins et terreux de manière qu'on ajoute l'acide coménique à un excès d'acétate ; on évapore la liqueur, au bain-marie, jusqu'à siccité, et on épuise le résidu par l'alcool, qui dissout l'excès d'acétate en laissant le coménate insoluble ; on fait ensuite cristalliser ce dernier dans l'eau. Les coménates, tout comme les méconates, sont colorés en rouge de sang par les sels ferriques ; on les distingue des méconates en séparant l'acide coménique, à froid, par l'acide chlorhydrique, et le faisant cristalliser dans l'eau bouillante : il est ensuite facile de le reconnaître par ses propriétés.

Coménate potassique, $\dot{K} \overline{K}m$. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et cristallise, sous forme de mamelons, dans une solution d'eau bouillante, où il est beaucoup plus soluble.

Le *coménate ammonique*, $\dot{A}m\,\overline{K}m$, n'a pas été examiné à l'état *neutre*. Par l'évaporation, il se change en *bicoménate* $= \dot{A}m\,\overline{K}m + \dot{H}\,\overline{K}m$, qui cristallise en petits prismes carrés, formant une masse saline irrégulière.

Coménate ferrique. En mêlant une solution de sulfate ferrique avec une solution chaude saturée d'acide coménique, et entretenant la température à + 66°, on fait, selon *Stenhouse*, disparaître insensiblement la couleur rouge, qui passe au jaune. La liqueur renferme alors un sel ferreux. Si le sel ferrique est en excès, et qu'on entretienne la température pendant douze heures, il se dépose de petits cristaux jaunes, brillants, de sel ferreux. L'acide de ce sel n'est plus de l'acide coménique, mais un autre, provenant de la réduction de l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux. On peut ensuite l'extraire à l'aide de l'hydrate potassique; on ne l'a pas examiné davantage.

Quand on verse goutte à goutte une solution de sulfate ferrique dans une solution saturée à froid d'acide coménique, la liqueur se colore en rouge de sang, et au bout de quelques heures il s'en dépose de petits cristaux noirs, brillants, durs, insipides, et croquant entre les dents. Leur poudre est d'un rouge brun. Ce sel se compose de 1 atome de coménate ferrique neutre, de 1 atome d'acide coménique hydraté, et 6 atomes d'eau $= \dddot{F}e\,\overline{K}m^3 + \dot{H}\,\overline{K}m + 6\dot{H}$. Il se dissout, en petite quantité, dans l'eau froide, et prend une couleur rouge. Il est un peu plus soluble dans l'eau chaude; la solution est d'un rouge pâle, et renferme probablement un soussel.

Coménate plombique, $\dot{P}b\,\overline{K}m$. En versant goutte à goutte de l'acétate plombique dans une solution d'acide coménique, on obtient un précipité blanc, grenu, qui se redissout jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide soit combinée avec l'oxyde plombique; le précipité acquiert par là une teinte jaune. Desséché à + 100°, il contient encore 1 atome d'eau de cristallisation. On obtient aussi le sel neutre en précipitant un sel plombique par une solution de coménate alcalin.

Coménate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{K}m$. En traitant une solution de sulfate cuivrique par une solution bouillante d'acide coménique, on voit la liqueur se colorer immédiatement en vert, et, au bout de quel-

ques minutes, le sel cuivrique commence à se déposer lentement en cristaux microscopiques. Ces cristaux sont des pyramides allongées, d'un vert brillant, semblable au vert de Schweinfurt, qui pâlit par son mélange avec l'eau. Ils renferment 1 atome d'eau de cristallisation. Ce même sel, traité par un coménate alcalin, donne un précipité floconneux et jaune verdâtre. L'acétate cuivrique ne donne presque pas de précipité avec l'acide coménique : il verdit par là ; ce n'est que par l'évaporation que le coménate cuivrique se dépose.

Coménates argentiques. Le sel *neutre*, $\dot{A}g\,\overline{K}m$, se précipite en jaune, quand on traite le nitrate argentique par le coménate alcalin. Le *bisel*, $\dot{A}g\,\overline{K}m + \dot{H}\,\overline{K}m$, forme un précipité blanc, en mêlant une solution de nitrate argentique avec une solution d'acide coménique saturé à chaud.

Transformations de l'acide coménique. On n'a étudié que les transformations opérées par la chaleur. L'acide coménique se produit, comme nous l'avons vu, en exposant l'acide méconique solide à une température de + 200° à 230°.

Quand on porte la température à un degré plus élevé encore, l'acide coménique est décomposé, et il se sublime de l'acide pyroméconique. La quantité de ces acides s'élève à environ un cinquième de celle de l'acide méconique employé. La sublimation s'opère très-facilement, et l'on obtient en même temps une petite quantité d'eau et d'acide acétique. Il reste, dans la cornue, un corps non volatil, qui n'a pas encore été examiné d'une manière suffisante. Ce corps se décompose à son tour si l'on continue d'augmenter la chaleur, et il se forme ainsi des produits nouveaux qui se mêlent aux précédents. D'après *Robiquet*, on obtient d'abord un peu de gaz acide carbonique, très-peu de gaz inflammable, et une huile pyrogénée qui se solidifie à la fin de l'opération ; il se sublime contre la voûte de la cornue quelques aiguilles ramifiées et d'un blanc mat, d'un second acide pyrogéné. L'opération présente par conséquent deux périodes qu'on peut séparer, en conduisant le feu avec précaution.

Aux produits de la première période appartiennent l'acide pyroméconique, l'eau, et un peu d'acide acétique ; parmi ceux de la seconde période, on remarque l'huile empyreumatique et l'acide paracoménique.

Acide pyrocoménique (*Acidum pyrocomenicum*).

Cet acide fut obtenu par *Sertürner*, qui le prit pour de l'acide méconique non altéré. *Pelletier* signala cette erreur, et *Robiquet* analysa cet acide, qu'il appela *acide pyroméconique*. Comme il ne provient pas immédiatement de l'acide méconique, mais de l'acide coménique, j'ai cru devoir plus exactement lui donner le nom d'acide *pyrocoménique*. *Stenhouse* a étudié les propriétés de cet acide.

Selon lui, on obtient cet acide le mieux en maintenant l'acide coménique à une température intermédiaire entre + 266° et 280°; il se produit de l'eau, de l'acide acétique, de l'acide pyrocoménique, et une très-petite quantité d'huile empyreumatique. L'acide pyrocoménique se prend en masse cristalline, qu'on dessèche entre des doubles de papier brouillard. Après l'avoir sublimée à une chaleur très-modérée, on la dissout dans un peu d'alcool bouillant, où l'acide se dépose par le refroidissement. On laisse égoutter les cristaux, et on les dessèche immédiatement.

L'acide pyrocoménique s'obtient aussi en abondance à l'aide du méconate cuivrique; seulement il faut avoir soin de préparer ce dernier en précipitant l'acétate cuivrique par l'acide méconique libre, et non par le méconate alcalin.

L'acide pyroméconique se présente, suivant que la sublimation a été plus ou moins rapide, sous forme d'aiguilles longues, de lamelles quadrangulaires ou d'octaèdres très-aigus. Dans l'alcool il cristallise en longs prismes incolores. Il a une saveur amère, fond entre + 120° et + 125°, température à laquelle il commence à fumer et à se volatiliser. On peut le sublimer sans décomposition. Complétement dépouillé d'acide acétique, il est si faiblement acide qu'il rougit à peine la teinture de tournesol, et il ne se combine que difficilement avec les bases. Il n'expulse pas l'acide carbonique des carbonates, et une seule goutte de potasse caustique produit une réaction alcaline dans une solution d'acide pyrocoménique. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il jaunit très-rapidement à l'état humide, et se colore enfin en brun par l'absorption de l'oxygène de l'air, en même temps qu'il se décompose. La solution aqueuse réduit l'or du chlorure aurique.

L'acide pyrocoménique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	58,294
Hydrogène....	6	2,905
Oxygène.....	5	38,801

Poids atomique : = 1288,64 ; formule : $C^{10}H^{6}O^{5} = p\,\overline{K}m$. L'acide pyrocoménique cristallisé est $= \dot{H}p\,\dot{K}m$; son poids atomique = 1401,12, et il contient 8,028 pour cent d'eau.

L'acide pyrocoménique se forme par l'élimination de 2 atomes d'acide carbonique, provenant de 2 atomes d'acide coménique = 12 C + 8 H + 10O ; de manière qu'il reste $C^{10}H^{6}O^{6}$, = 1 atome d'acide pyrocoménique hydraté. Mais la distillation de l'acide coménique montre que la décomposition s'effectue autrement : il se forme divers produits, tels que de l'acide acétique et de l'eau, et l'acide coménique laisse un résidu non volatil à + 200° et non examiné, qui se décompose à une température plus élevée. Il importe de faire observer que l'acide pyrocoménique a la même composition empirique que l'acide pyromucique, avec lequel il est isomère ; mais que leurs propriétés, et par conséquent aussi leur composition rationnelle, sont très-différentes.

Les *pyrocoménates* sont peu connus. Quand on dissout l'acide dans l'hydrate potassique, et qu'on abandonne la liqueur à la cristallisation, on voit que les cristaux renferment très-peu de potasse, dont la quantité est encore diminuée par une cristallisation répétée. L'acide pyrocoménique paraît donc être trop peu électronégatif pour séparer l'eau de l'hydrate potassique et s'y substituer. En traitant l'acide par l'ammoniaque caustique, et évaporant la liqueur sur l'acide sulfurique, on n'obtient que de l'acide pyrocoménique. Cependant avec quelques autres bases, plus faibles, formant des combinaisons insolubles, on a réussi à obtenir des pyrocoménates à combinaisons définies.

Pyrocoménate calcique. On l'obtient en chauffant la solution de l'acide avec l'hydrate calcique, et filtrant la liqueur encore chaude ; le sel calcique se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux compactes,

Pyrocoménate ferrique. L'acide en solution, bouilli avec l'hydrate ferrique fraîchement précipité, s'unit à l'oxyde ferrique pour former une poudre brune, insoluble dans l'eau froide aussi bien que dans l'eau bouillante. Le produit paraît être un soussel. Bouilli dans de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se dissout avec une belle couleur rouge; et la solution dépose, par le refroidissement, de petits cristaux rouge cinabre, qui sont, d'après *Stenhouse*, du pyrocoménate ferrique $= \dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ \mathrm{p}\ \overline{\mathrm{K}}\mathrm{m}^3$. On obtient encore ces cristaux en mêlant une solution étendue, bouillante, d'acide pyrocoménique avec du sulfate ferrique, et abandonnant la liqueur à un refroidissement aussi lent que possible : ce sel cristallise en très-petits rhomboèdres brillants, rouges de sang, durs, friables, donnant une poudre rouge cinabre. Ils ne renferment pas d'eau de combinaison, et se dissolvent en petite quantité et avec une coloration jaune dans l'eau froide, aussi bien que dans l'eau bouillante.

Pyrocoménate cuivrique, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\ \mathrm{p}\ \overline{\mathrm{K}}\mathrm{m}$. On l'obtient en faisant bouillir la solution de l'acide quelques moments avec un excès d'hydrate cuivrique. Le sel cristallise, par refroidissement, en longues aiguilles d'un vert émeraude, minces, friables et anhydres. Il ne se dissout pas dans l'eau froide, tandis qu'il est un peu soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'alcool froid et chaud.

Pyrocoménate argentique, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\ \mathrm{p}\ \overline{\mathrm{K}}\mathrm{m}$. Il se produit, quand on mêle la solution de l'acide avec de l'oxyde argentique récemment précipité : l'acide s'unit à l'oxyde pour former une masse volumineuse, grisâtre, qui noircit bientôt et se décompose. Par l'ébullition, l'oxyde argentique se réduit à l'état métallique sans dégagement de gaz. Le pyrocoménate argentique ne s'obtient pas en mêlant l'acide pyrocoménique avec le nitrate argentique. Par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque, il se forme un précipité jaune volumineux, qui est un peu insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Il ne tarde pas à s'altérer et à brunir. Quand on mêle l'acide pyrocoménique avec une solution chaude de nitrate argentique, il se précipite de l'argent métallique, ou peut-être du carbure argentique ordinaire.

On n'a pas étudié les *transformations de l'acide pyrocoménique.* Nous avons vu que cet acide absorbe, à l'état humide, l'oxygène

de l'air, en se changeant en un corps brun huminoïde. Cette action est hâtée par la présence d'un alcali libre.

Acide paracoménique (*Acidum paracomenicum*).

Cet acide se produit pendant la seconde moitié de la distillation sèche de l'acide coménique. Il fut d'abord observé par *Robiquet*, qui l'appela *acide pyrocoménique*, nom que *Stenhouse* changea avec raison en celui d'acide paracoménique, isomère avec l'acide coménique. Suivant *Stenhouse*, l'acide paracoménique ressemble aussi, sous le rapport des propriétés, à l'acide coménique, excepté qu'il a une saveur fortement acide. Au reste, il cristallise, comme l'acide coménique, en cristaux durs, grenus, qui se colorent facilement en rouge, mais qu'on peut obtenir décolorés par l'addition du charbon animal, en le faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool. Il est soluble au même degré que l'acide coménique. Les deux acides ont la même composition et le même poids atomique.

L'acide paracoménique ne s'obtient, par la sublimation, qu'en petite quantité ; les cristaux sont jaunes. Mais on ne l'a pas assez étudié pour être sûr que ce n'est pas de l'acide coménique. Ainsi, on n'a pas examiné si l'on ne peut pas le sublimer de nouveau sans décomposition, ce qui serait un signe distinctif caractéristique. *Stenhouse* indique, comme les différences les plus saillantes, que l'acide coménique précipite abondamment en jaune une solution d'acétate plombique, sans que le précipité se dissolve dans l'acide acétique devenu libre, tandis que l'acide paracoménique donne un précipité blanc grenu qui, par l'agitation, se redissout aussitôt dans l'acide acétique devenu libre. L'acide coménique donne, avec l'acétate cuivrique, un composé abondant vert-jaunâtre, qui ne se dissout pas dans la liqueur surnageante, tandis que l'acide paracoménique ne donne pas de précipité avec le même sel. Leur action est la même à l'égard des autres sels métalliques et terreux ; elle est tellement identique à l'égard du sulfate ferrique et du nitrate argentique, qu'on pourrait croire que l'acide paracoménique s'est converti en acide coménique par l'influence de ces réactifs.

Acide chélidonique (*Acidum chelidonicum*) (1).

Cet acide existe dans la chélidoine (*chelidonium majus*); de là son nom. *Probst* le découvrit en 1839, à l'occasion d'une analyse exacte de cette plante. Il décrivit différentes propriétés de cet acide, mais il n'en détermina pas la composition. L'analyse de l'acide chélidonique a été faite par *Lerch*, sous la direction de *Redtenbacher;* il y ajouta encore bien d'autres détails qui avaient échappé à *Probst.* J'emprunterai, dans cette description, les principales données de *Lerch*, et je mentionnerai, en passant, le travail de *Probst.* Ces chimistes sont jusqu'à présent les seuls qui s'en soient occupés.

L'acide chélidonique accompagne, dans la chélidoine, l'acide malique mêlé à un autre acide qui paraît être de l'acide fumarique, en combinaison avec des bases minérales et avec deux alcalis végétaux, la chélidonine et la chélérythrine, que nous décrirons plus bas.

L'acide chélidonique se trouve dans toutes les parties de la chélidoine, quoiqu'en quantité assez petite. Il s'y trouve le plus abondamment pendant la floraison. Dans la jeune plante l'acide malique prédomine tellement, qu'on peut l'employer avec avantage pour la préparation de cet acide. Comme la chélidoine appartient à la même famille naturelle que le pavot, il est permis de supposer que l'acide chélidonique a une grande analogie avec l'acide méconique.

Probst prépare l'acide chélidonique de la manière suivante: On fait macérer la plante fraîche ou desséchée dans de l'eau, à laquelle on ajoute un peu de carbonate sodique pour précipiter la chaux et les bases organiques qui s'y trouvent; puis on filtre la liqueur, on exprime le résidu, on la mêle avec de l'acide nitrique de manière à lui communiquer une forte réaction acide, et on la traite par une solution de nitrate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se

(1) Sources à consulter: *Description de quelques nouveaux corps découverts dans le chelidonium majus,* par Probst. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 113-131.)

Description et préparation de plusieurs matières particulières, trouvées par l'analyse du glaucium luteum, par Probst. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 241.)

Sur l'acide chélidonique, par Lerch. (Annales de Liebig, t. LVII, p. 258-273; 1847.)

(*Note du traducteur.*)

forme plus de précipité. Ce précipité est d'un gris jaunâtre. On enlève le malate plombique qui pourrait y être mêlé par l'eau additionnée de $\frac{1}{32}$ d'acide nitrique; on lave ensuite le précipité à l'eau, et on le décompose par une solution de sulfure sodique. On sépare le sulfure plombique par le filtre, on fait bouillir la solution avec du charbon animal, on décompose l'excès de sulfure sodique par un peu d'acide sulfurique, on filtre la liqueur, on la concentre par l'évaporation, enfin on sature la soude qui s'y trouve par un excès d'acide sulfurique ; l'acide chélidonique se sépare, on le lave avec un peu d'eau froide, on le redissout dans l'eau bouillante, où il cristallise par le refroidissement.

Lerch prépare l'acide chélidonique en exprimant le suc de la plante fraîche, le coagulant par l'application de la chaleur, filtrant la liqueur, y ajoutant un peu d'acide nitrique, et la précipitant par du nitrate plombique : le malate plombique reste en dissolution dans l'acide nitrique libre. Si l'on a employé la quantité voulue d'acide nitrique, le précipité sera lourd, et tombera facilement au fond. Si l'on en a employé trop peu, le précipité sera volumineux, et contiendra du malate plombique. Par l'emploi d'une trop grande quantité d'acide nitrique, il reste du chélidonate plombique en dissolution, ce qui constitue une perte. Comme l'acide chélidonique varie de proportion dans le suc de la plante, il est impossible d'indiquer la quantité exacte d'acide nitrique qu'il faut employer ; en tout cas, il vaut mieux n'en employer qu'un peu, parce qu'il est ensuite facile de séparer le mélange d'acide malique. Il faut aussi cesser l'addition du sel plombique dès qu'il ne se manifeste plus de précipité, car l'excédant qu'on ajoute contribue à redissoudre une petite quantité du précipité.

Le précipité ainsi obtenu est cristallin et coloré ; c'est, à proprement parler, un chélidonate double plombique et calcique. On le lave à l'eau, on l'y décompose encore humide par le sulfide hydrique. Mais cette décomposition s'effectue tout aussi difficilement que celle de l'oxalate plombique ; l'opération exige plusieurs jours : on décante de temps à autre la liqueur acide, et on la remplace par de l'eau pure. On obtient alors un grand volume d'un liquide acide coloré, qui renferme en dissolution l'acide chélidonique et le surchélidonate calcique. On le fait bouillir avec de la craie en poudre jusqu'à ce que l'acide soit saturé de chaux : une grande partie de la matière colorante s'unit à l'excédant de la craie, de

manière que le sel cristallise presque incolore par l'évaporation de la liqueur. On décompose ensuite ce sel par le carbonate ammoniacal dans le carbonate calcique, qui absorbe le reste de la matière colorante, et dans le chélidonate ammonique, que l'on concentre fortement par l'évaporation; on le mêle ensuite avec le double de son volume d'acide chlorhydrique modérément concentré, qui sépare l'acide chélidonique sous forme d'une bouillie cristalline; on l'exprime, on le lave dans un peu d'eau froide, et on le fait de nouveau cristalliser dans de l'eau bouillante.

Sans doute, on peut séparer la chaux du chélidonate à l'aide de l'acide nitrique; mais il est alors indispensable de traiter l'acide chélidonique plusieurs fois par de nouvelles quantités d'acide nitrique, afin d'enlever toute la chaux; il se dissout aussi chaque fois de l'acide chélidonique, en sorte que ce procédé ne vaut point la peine d'être employé.

L'acide chélidonique, par le refroidissement de sa solution saturée à la température de l'ébullition, cristallise en petites aiguilles entrelacées, et en aiguilles soyeuses assez longues, par l'évaporation spontanée de l'eau-mère. Ces différents cristaux renferment des proportions différentes d'eau; nous en reparlerons plus loin. Ils s'effleurissent à l'air, et sont toujours ramenés, au-dessous de + 100°, à une quantité déterminée d'eau. L'acide a une saveur fortement acide, et pas d'odeur. Il n'est pas volatil, et commence déjà, à + 210°, à se décomposer. Suivant *Probst*, il se dissout à + 8° dans 166 parties d'eau froide et dans 26 parties d'eau bouillante. La solution chaude se prend, par le refroidissement, en une masse compacte de cristaux déliés. L'acide chélidonique est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau : il exige 709 parties d'alcool, de 0,856 densité à + 22°.

L'acide desséché à + 100° se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	45,694
Hydrogène.	8	2,168
Oxygène.	12	52,138

Uni à l'oxyde argentique dans le chélidonate neutre, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	26,668
Hydrogène.	6	0,736
Oxygène.	11	21,617
Oxyde argentique.	2	56,979

En comparant entre eux les résultats de ces deux analyses, on trouve que l'oxyde argentique s'est combiné avec $C^{14} H^{6} O^{11}$, formule qui exprime l'acide anhydre; celui-ci, uni à 1 atome d'eau, forme l'acide cristallin, desséché à 100°. L'acide chélidonique anhydre se compose donc de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	48,041
Hydrogène.	6	1,710
Oxygène.	11	50,249

Poids atomiques : 2189,12. Formule : $C^{14} H^{6} O^{11} = \overline{C}he$. L'acide desséché à + 100° est $= \dot{H}\ \overline{C}h$; son poids atomique, $= 2301,6$; il renferme 4,887 pour cent d'eau.

Ainsi donc l'acide cristallin ne renferme que 1 atome d'eau, tandis qu'il s'unit à 2 atomes d'oxyde argentique pour former le chélidonate argentique. Ce n'est point là un soussel, car tous les chélidonates sont représentés par $\dot{R}^{2} + \overline{C}he$. L'acide chélidonique paraît donc être un acide copulé, où, comme dans les acides sulfo-succinique, benzo-sulfurique, etc., 2 atomes de l'acide sont unis à 1 atome de copule, et 1 atome de la combinaison copulée exige 2 atomes de base pour être complétement neutralisé. Lorsque l'acide copulé ne se combine qu'avec 1 atome de base, le second atome d'acide n'y est pas saturé, et on a un sursel dont la composition correspond à l'acide hydraté, desséché à + 100°. On n'a pas encore pu obtenir d'acide hydraté avec deux atomes d'eau. Cependant un pareil acide doit exister; c'est probablement l'acide effleuri qu'on obtient en laissant les cristaux, exposés à l'air sec à la température ordinaire, tomber en poudre. On n'en a pas fait l'analyse proprement dite; on s'est borné à le chauffer à 100° jusqu'à ce qu'il ne perdît plus d'eau ; il peut avoir alors perdu l'un

des atomes d'eau. Ainsi, l'acide semble se comporter d'une manière anormale avec l'eau. L'acide qui, par un refroidissement rapide de la solution chaude saturée, cristallise en aiguilles fines, est $= \dot{H}^2 \overline{C}he + \dot{H}$, et perd, par la dessiccation à + 100°, 2 atomes ou 8,904 pour cent d'eau. Les longues aiguilles, au contraire, qui se forment par l'évaporation spontanée, ont pour composition $\dot{H}^2 \overline{C}he + 2\,\dot{H}$, et perdent, par la dessiccation à + 100°, 3 atomes ou 12,79 pour cent d'eau.

L'acide $\dot{H}\,\overline{C}he$, tel qu'on l'obtient par la dessiccation à + 100°, étant exposé à une température de + 150°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien, abandonne 2,443 pour cent ou la moitié de son eau, et laisse $\dot{H} + 2\,\overline{C}he$. Au-dessus de cette température, l'acide ne perd de l'eau qu'en commençant à se décomposer.

Chélidonates. L'acide chélidonique est un acide si fort, qu'il déplace l'acide sulfurique de ses combinaisons avec la chaux et l'oxyde plombique. Il dissout le fer et le zinc avec dégagement de gaz hydrogène. Il forme des sels neutres, dans lesquels 1 atome de base est combiné avec 2 atomes d'acide, et des sursels dans lesquels 1 atome de base peut être uni à 1 ou à 2 atomes d'acide. Ces sursels conservent toujours l'eau basique, de telle façon que les uns (les sursels à 1 atome de base et à 1 atome d'acide) sont représentés par la formule $\dot{R} + \dot{H} + \overline{C}he$, et les autres, par la formule $\dot{R} + \dot{H} + \overline{C}he + \dot{H}^2\,\overline{C}he$; et il n'est pas facile d'en séparer l'eau basique. Nous verrons plus loin que les chélidonates neutres peuvent s'unir encore à 1 atome de base, tout en conservant leur neutralité; mais alors la composition de l'acide subit un certain changement. Pour éviter cette altération pendant la préparation des chélidonates à bases puissantes, le meilleur moyen est de saturer l'acide par le carbonate de la base; seulement, si c'est le carbonate potassique ou sodique, il faut avoir soin de ne pas l'employer, ni concentré, ni chaud, à la fin de la saturation. On prépare les chélidonates insolubles ou peu solubles par voie de précipitation à l'aide du chélidonate alcalin neutre. Relativement à la dénomination de ces sels, nous ferons remarquer qu'en appelant *neutres* les chélidonates composés de 2 atomes de base et 1 atome d'acide, nous nommerons *bichélidonates* ceux formés de 1 atome de base et de 1 atome d'acide; et *quadrichélidonates*,

ceux qui contiennent 1 atome de base et 2 atomes d'acide, parce que la base s'y trouve combinée avec 2 fois et 4 fois plus d'acide que dans le sel neutre.

Chélidonate potassique, $\dot{K}^2\,\overline{Che}$. C'est, selon *Probst*, un sel très-soluble, qui cristallise en aiguilles fines.

Chélidonate sodique, $\dot{Na}^2\,\overline{Che}$. Il est tellement soluble, qu'il est difficile de l'obtenir en cristaux réguliers. Par l'évaporation spontanée, il se dépose, sous forme de végétation, sur les parois du vase. Cristallisé par refroidissement, il forme de petites aiguilles brillantes, contenant 7 atomes ou 21,03 pour cent d'eau; exposé à l'air sec, il s'effleurit, et en perd 5 atomes ou 15,05 pour cent. Les deux atomes restants ne s'en vont qu'entre + 150° et + 160°; il reste alors le sel anhydre. Le sel effleuri exige, selon *Probst*, $15\frac{1}{2}$ parties d'eau pour se dissoudre à + 15°.

Le *bichélidonate sodique*, $\dot{Na} + \dot{H} + \overline{Che}$, s'obtient en mêlant le sel neutre avec un excès d'acide, et évaporant le mélange. Il cristallise en aiguilles déliées, et renferme 3 atomes de cristallisation.

Le *quadrichélidonate*, $\dot{Na} + \dot{H} + \overline{Che} + \dot{H}^2\,\overline{Che}$, s'obtient en traitant la solution du sel neutre par l'acide chlorhydrique, et évaporant le mélange : il cristallise en aiguilles qui renferment également 3 atomes d'eau de cristallisation.

Chélidonate ammonique, $\dot{Am}^2\,\overline{Che}$. On l'obtient le mieux, en traitant une solution saturée, bouillante, de chélidonate calcique par du carbonate ammonique en excès. On évapore ensuite la liqueur filtrée jusqu'à ce que des cristaux commencent à se former par refroidissement. Le chélidonate ammonique se dépose en aiguilles blanches, soyeuses, prismatiques, contenant 3 atomes d'eau de cristallisation qui s'en vont par l'efflorescence à l'air, à une douce chaleur. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la solution saline finit par se prendre en une masse opaque. C'est un tissu d'aiguilles capillaires aussi longues que le vase est large, et qui, après en avoir fait égoutter le liquide, restent sous forme d'un faisceau de fils très-déliés, d'un blanc argentin. Par une évaporation rapide, il se dégage de l'ammoniaque, pendant que le sel devient acide. Chauffé jusqu'à + 100°, le sel sec perd 1 atome d'eau, outre ses 3 atomes d'eau de cristallisation. Le sel jaunit par là; mais on ne s'est pas assuré si ce changement tient à

la formation d'une amide ou à une altération de l'acide, devenu $= C^{14} H^{4} O^{10}$. A une plus forte chaleur, il s'en dégage de l'ammoniaque unie, en partie, à de l'acide carbonique; et il reste dans la cornue un corps acide, doué de propriétés qu'on n'a pas encore examinées.

Chélidonate barytique, $\dot{B}a^{2} \overline{C}he$. Il est peu soluble et se précipite sous forme d'une poudre cristalline, qu'on mêle à une solution saturée bouillante d'acide chélidonique, avec de l'eau de baryte, par petites portions. Par le refroidissement de la liqueur, la partie dissoute se dépose en grains cristallins transparents. Après la dessiccation, c'est une poudre cristalline blanche, contenant 1 atome d'eau, qui ne s'en va pas à + 100°.

Le *quadrichélidonate barytique*, $\dot{B}a + \dot{H} + \overline{C}he + \dot{H}^{2} \overline{C}he$, s'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'acide chlorhydrique et évaporant la liqueur. Il se dépose en écailles fines, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation.

Le *chélidonate strontique*, $\dot{S}r^{2} \overline{C}he$, se dissout, suivant *Probst*, dans l'eau bouillante, où il cristallise, par refroidissement, en aiguilles fines. Desséché à + 100°, il se dissout dans 224 parties d'eau à + 16°.

Chélidonate calcique, $\dot{C}a^{2} \overline{C}he$. Il cristallise, dans une solution aqueuse bouillante, sous forme d'aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux; il n'en reste qu'une très-petite quantité en dissolution dans la liqueur refroidie. Il renferme 5 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont pas à + 100°; à + 150°, le sel devient anhydre.

Le *quadrichélidonate*, $\dot{C}a + \dot{H} + \overline{C}he + \dot{H}^{2} \overline{C}he$, cristallise par l'évaporation de la solution chlorhydrique du sel neutre. Il renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, et ressemble parfaitement au sel barytique correspondant.

Chélidonate magnésique, $\dot{M}g^{2} \overline{C}he$. Il est, selon *Probst*, plus soluble que les sels précédents, et cristallise en groupes aciculaires qui s'effleurissent à l'air, et qui, desséchés à + 100°, exigent 79 parties d'eau à + 16° pour se dissoudre.

Chélidonate ferreux, $\dot{F}e^{2} \overline{C}he$. On l'obtient en dissolvant de la limaille de fer dans l'acide chélidonique. On ne le connaît pas à

l'état solide, car il s'altère par l'évaporation en déposant un sel ferrique jaune, dont il sera question plus bas.

Chélidonate zincique, $\dot{Z}n^2\ \overline{C}he$. Il cristallise, selon *Probst*, en aiguilles. Desséché à + 100°, il se dissout dans 146 parties d'eau à + 16°.

Chélidonate plombique, $\dot{P}b^2\ \overline{C}he$. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de chélidonate potassique ou calcique dans une solution étendue de nitrate plombique. Si l'on emploie, comme précipitant, le sel calcique, il ne faudra pas l'ajouter jusqu'à précipitation complète de l'oxyde plombique; car autrement un excès de ce sel pourrait s'unir à du chélidonate plombique déjà précipité, pour former un sel double. Le sel se dépose, dans des solutions très-étendues, sous forme de fines aiguilles ou d'écailles, qui tombent rapidement au fond. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'acide nitrique fortement étendu, mais très-soluble dans l'acide nitrique concentré, ainsi que dans une solution de tout autre sel plombique. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation. Dissous dans de l'acide nitrique médiocrement étendu et soumis à l'évaporation, il donne naissance à un quadrichélidonate plombique, qu'on n'a pas encore examiné.

Chélidonate cuivrique, $\dot{C}u^2\ \overline{C}he$. On l'obtient, selon *Probst*, en mêlant une solution bouillante de sulfate cuivrique avec une solution de chélidonate potassique, et évaporant la liqueur à l'aide de la chaleur : le sel cristallise en prismes d'un vert pré, très-peu solubles dans l'eau froide.

Chélidonate argentique, $\dot{A}g^2\ \overline{C}he$. On l'obtient le plus facilement, en précipitant le nitrate argentique neutre par le chélidonate potassique. On chauffe ensuite la liqueur jusqu'à ce que le précipité se redissolve, et on laisse le sel cristalliser par refroidissement. Il se conserve à l'air, et ne noircit pas même à + 100°; il est anhydre. Il supporte + 130°; mais, entre + 140° et 150°, il commence à noircir, et se détruit immédiatement avec une faible explosion. Il est insoluble dans l'alcool, et se dissout facilement dans l'ammoniaque aussi bien que dans l'acide nitrique.

Transformations de l'acide chélidonique. 1° *Action de la chaleur.* L'acide chélidonique commence à se décomposer entre + 200° et + 225°; il devient d'un gris foncé et mou comme de la cire, en dégageant du gaz acide carbonique pur. En faisant

bouillir cette masse avec de l'eau, et filtrant la solution bouillante pour la séparer du résidu charbonneux, on obtient, par le refroidissement, des pellicules cristallines dures d'un nouvel acide qui n'a pas encore été étudié.

Si, pendant qu'on le chauffe, l'acide chélidonique subit le contact de l'air, il brûle brusquement, comme par explosion.

2° *Action des acides. a.* L'acide sulfurique concentré dissout l'acide chélidonique sans altération; mais, par l'application de la chaleur, la solution jaunit, avec dégagement de gaz. Chauffée presque jusqu'à l'ébullition, la liqueur se colore en rouge pourpre, et, par une application encore plus prolongée de la chaleur, il s'en dégage de l'acide sulfureux, tandis que la liqueur perd sa couleur. On n'a pas examiné les produits de réaction de l'acide sulfurique.

b. L'acide nitrique décompose l'acide chélidonique à chaud: il se dégage lentement du gaz oxyde nitrique et du gaz acide carbonique, pendant qu'un autre acide (qui ne paraît pas être de l'acide oxalique) prend naissance.

3° *Action des alcalis caustiques.* L'acide chélidonique, qu'on fait bouillir avec de l'hydrate potassique concentré en grand excès, se décompose, et on obtient de l'oxalate potassique en dissolution.

Les hydrates alcalins étendus réagissent différemment sur l'acide chélidonique, à la température ordinaire. Les carbonates potassique et sodique, un peu concentrés, ainsi que les hydrates des terres alcalines, produisent le même effet avec le concours de la chaleur. L'action consiste en ce que 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène abandonnent l'acide, qui se réduit alors à $C^{14} H^{4} O^{10}$, et à la moitié de sa capacité de saturation : il prend un atome d'alcali pour former un sel parfaitement neutre, qui est d'un jaune foncé; 1 atome du nouvel acide s'y trouve uni à 3 atomes de base.

En mêlant une solution de chélidonate calcique avec de l'eau de chaux, on obtient une liqueur incolore qui offre une réaction alcaline, parce que l'acide chélidonique non altéré ne sature que 2 atomes de base. Mais qu'on chauffe le mélange, la transformation se manifeste; la liqueur devient jaune et neutre. L'ammoniaque, quel qu'en soit l'excès employé, ne pourrait produire

cet effet sur l'acide chélidonique libre; mais quand on la mêle avec du chélidonate neutre, l'acide chélidonique prend exactement la quantité de base nécessaire à la formation du sel jaune tribasique.

Lerch, qui découvrit cette réaction importante, l'expliqua en admettant que les chélidonates neutres renferment 1 atome d'eau basique qu'on ne saurait chasser sans détruire l'acide, et qu'on ne saurait le remplacer par une base, ce qui, au contraire, a lieu dans la formation du sel jaune tribasique. C'est pourquoi il ne donna pas de nom particulier au nouvel acide obtenu par voie de transformation. Mais évidemment, si cette explication était exacte, les chélidonates bibasiques ne pourraient être neutres, car l'eau ne neutralise jamais des acides; ils seraient acides comme les succinates bibasiques. Il est donc clair que, pendant la formation du sel jaune tribasique, il se développe, par voie de métamorphose, un troisième atome d'acide qui est neutralisé par le troisième atome de base; et si, comme c'est probable, l'acide chélidonique se compose de 2 atomes d'acide et de 1 atome de copule, c'est évidemment la copule qui se transforme ainsi en un acide nouveau. Nous croyons donc devoir donner à cet acide un nom particulier, et nous proposons de l'appeler *acide chélidique*.

Acide chélidique. Cet acide a une grande tendance à reprendre l'oxygène et l'hydrogène qu'il a perdus, et à revenir à l'état d'acide chélidonique : dès que le troisième atome de base est mis à portée de se saturer par un acide faible, fût-ce même l'acide carbonique, l'acide chélidique reprend l'atome d'eau perdu, et redevient acide chélidonique. Il n'existe pas de chélidate ammonique; cela s'explique parce que l'acide chélidonique retient les deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène (qu'il aurait perdu par la transformation), avec une force plus grande que celle qui maintiendrait unis les éléments du chélidate ammonique. Si l'oxygène et l'hydrogène s'y trouvaient à l'état de 1 atome d'eau, qui jouerait dans l'acide le rôle d'une base, 1 atome d'ammoniaque s'y porterait nécessairement pour former l'oxyde ammonique, base encore plus forte. On ne peut donc obtenir l'acide chélidique à l'état d'un acide hydraté, car il se change immédiatement en acide chélidonique. On n'a pas examiné comment les chélidates anhydres se comportent avec l'alcool et l'acide phosphorique

également anhydres. Il est donc admissible que cet acide pourrait être obtenu à l'état anhydre.

L'acide chélidique anhydre, tel qu'il existe dans ses combinaisons avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	50,644
Hydrogène.....	4	1,201
Oxygène.....	10	48,155

Poids atomique : 2076,64 ; formule : $C^{14} H^{4} O^{10} = \overline{Chi}$.

Chélidates. Les chélidates alcalins sont solubles, et donnent des cristaux jaune foncé. Leur puissance tinctoriale est si forte, qu'une seule goutte suffit pour colorer une grande quantité d'eau. Les chélidates terreux et métalliques sont également jaunes (à moins que l'oxyde métallique n'ait une couleur particulière), très-peu solubles ou presque insolubles. Ils absorbent tous l'humidité et l'acide carbonique de l'air; ils perdent ainsi peu à peu leur couleur, et se changent en un mélange de carbonate et de chélidonate.

Chélidate potassique, $\dot{K}^{3}\ \overline{Chi}$. On l'obtient directement avec l'hydrate potassique et le chélidonate potassique. Qu'on mêle une solution concentrée de chélidonate potassique avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, le sel se sépare à l'état cristallin, et on peut le dépouiller de l'excès de potasse par le lavage à l'alcool. Dissous dans une très-petite quantité d'eau bouillante, il se dépose, par le refroidissement, en cristaux jaune foncé. Il est parfaitement neutre, et il faut le dessécher dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, parce qu'il se change à l'air, ainsi que nous l'avons dit plus haut, en un mélange de carbonate et chélidonate potassiques, en perdant sa couleur et acquérant une réaction alcaline.

Chélidate barytique, $\dot{Ba}^{3}\ \overline{Chi}$. On l'obtient le plus facilement en traitant, à une douce chaleur, le chélidonate barytique par l'ammoniaque. C'est une poudre jaune, presque insoluble, contenant 3 atomes d'eau de cristallisation, qui ne sont pas expulsés à + 100°.

Chélidate calcique, $\dot{Ca}^{3}\ \overline{Chi}$. On l'obtient comme le précédent.

C'est une poudre jaune, amorphe, qui présente, sous le microscope, l'aspect des grains d'amidon; elle est peu soluble dans l'eau froide, et renferme 5 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont pas à + 100°. On obtient une espèce de surchélidate calcique, $\dot{C}a^2\ \overline{C}hi$, en exposant le chélidonate calcique à une température de + 200° : l'acide chélidonique se transforme en acide chélidique, et le sel jaunit.

Le *chélidate ferrique*, $\dddot{F}e\ \overline{C}hi$, se produit par l'oxydation du chélidonate ferreux à l'air, ou par le mélange d'un souschlorure ferrique avec le chélidonate potassique. C'est un précipité jaune sale, un peu rougeâtre, anhydre, et inaltérable à + 100°. Il ne s'altère pas à l'air. Il est très-peu soluble dans l'eau, et se dissout dans le chlorure ferrique; cette solution, abandonnée à elle-même, s'altère en devenant d'abord plus foncée; elle contient alors de l'oxyde ferroso-ferrique, qui se suroxyde; puis elle s'éclaircit, et après cela on ne peut plus en retirer l'acide chélidonique.

Chélidate plombique, $\dot{P}b^3\overline{C}hi$. On l'obtient en traitant le chélidonate plombique par l'ammoniaque caustique. Il est anhydre. En précipitant le chélidonate alcalin par l'acétate plombique, on obtient le même sel, mais de couleur plus claire et uni à 2 atomes d'eau, qu'on enlève par l'ébullition. Le chélidate plombique ne supporte pas bien le lavage; l'eau rétablit l'acide chélidonique qui est entraîné, tandis que l'oxyde plombique se combine avec de l'acide carbonique. Le sel pur présente l'aspect d'une poudre amorphe jaune citron, qui passe au jaune orange en perdant de l'acide par le lavage et devenant basique. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout dans les dissolutions de sels plombiques. On obtient un souschélidate, $\dot{P}b^3\ \overline{C}hi + 3\ \dot{P}b$, contenant le double d'oxyde plombique du sel neutre, en mêlant une solution de chélidate potassique avec de l'ammoniaque, et précipitant le mélange par l'acétate plombique. Il a une faible couleur jaune orange.

Lerch a obtenu une espèce de surchélidate plombique, $= \dot{P}b^2\ \overline{C}hi$, en chauffant le chélidonate neutre jusqu'à + 200°; l'acide chélidonique se convertit par la chaleur en acide chélidique, tandis que le sel jaunit.

Chélidate argentique, $\dot{A}g^3\,\bar{C}hi$. On l'obtient le mieux par voie de double décomposition. Le précipité est d'un beau jaune citron, qui s'altère facilement par le lavage ; il prend une teinte verte, et ne se dissout plus sans résidu dans l'ammoniaque caustique.

En mêlant une solution de nitrate argentique avec de l'ammoniaque, et précipitant par le chélidate calcique, on obtient un chélidate double, $= \dot{A}g^3\,\dot{C}a\,\bar{C}hi$, qui, par son aspect, ressemble parfaitement au chélidate argentique simple, et qui est, comme celui-ci, anhydre.

Les *chélidate chromique*, $\dddot{G}r\,\bar{C}hi$, et *chélidate antimonique*, $\dddot{S}b\,\bar{C}hi$, peuvent être obtenus par voie de double décomposition. Ce sont des précipités qu'on n'a pas encore bien étudiés.

Avant de quitter ces acides, nous allons mettre en avant quelques idées concernant leur composition rationnelle. Plusieurs circonstances, comme nous venons de voir, semblent démontrer que l'acide chélidonique se compose de 2 atomes d'acide et de 1 atome de copule. Le nombre des équivalents d'hydrogène, dans l'acide chélidonique, est insuffisant pour entrer dans l'union des trois atomes avec la copule. Il doit donc y avoir manque d'hydrogène, soit dans la copule, soit dans l'acide. Cependant l'analogie ne permet pas d'admettre ici comme copule une combinaison de carbone et d'oxygène. Il est donc plus probable que l'hydrogène appartient à la copule, et qu'il manque dans l'acide, qui représenterait alors 2 atomes d'acide oxalique. En ôtant $C^4\,O^6$ de $C^{14}\,H^6\,O^{11}$, on a pour la copule, dans l'acide chélidonique, $C^{10}\,H^6\,O^5$, et pour la copule acide, dans l'acide chélidique, $C^{14}\,H^4\,O^4$.

Cette théorie, d'après laquelle l'élément acide de l'acide chélidonique serait de l'acide oxalique, s'accorde d'abord avec ce que cet acide est assez puissant pour enlever la chaux et l'oxyde plombique à l'acide nitrique ; puis il forme, avec les bases et l'eau, des combinaisons analogues aux oxalates neutres, aux bi et aux quadri-oxalates ; enfin, après la destruction de la copule à l'aide de l'hydrate potassique bouillant, il reste de l'oxalate potassique dans la liqueur. Mais, d'un autre côté, on ne comprend pas, d'après cette théorie, que l'acide nitrique ne puisse former d'acide oxalique avec l'acide chélidonique. On ne paraît pas encore s'être assuré si l'acide, produit par le chauffement du sel ammonique, est analogue à l'acide oxamique.

Acide kinique (*Acidum chinicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Vauquelin*. On avait cru trouver qu'un sel obtenu par *Deschamps* à Lyon, au moyen de l'écorce de quinquina, jouissait des propriétés fébrifuges du quinquina. *Vauquelin* analysa ce sel, et le trouva composé de chaux, et d'un acide auquel il donna le nom d'acide *kinique*.

Voici de quelle manière on l'extrait de l'écorce de quinquina. On traite l'écorce par l'eau froide, tant que celle-ci lui enlève quelque chose. On mêle ensuite à la liqueur une très-petite quantité d'hydrate calcique, afin de précipiter les bases végétales de l'écorce, que l'on recueille à part sur un filtre. (Il faut se rappeler aussi qu'une certaine partie en reste dans l'écorce, qu'il ne faut pas alors jeter comme inutile.) On ajoute à la liqueur filtrée une plus grande quantité d'hydrate calcique, afin de précipiter l'acide kino-tannique qui s'y trouve, sous la forme d'un soussel. La liqueur, qui a par là presque entièrement perdu sa couleur, conserve en dissolution du kinate calcique; ce sel cristallise au bout de quelques jours après le refroidissement de la liqueur, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Lorsqu'il ne se dépose plus de sel, on mêle l'eau mère avec une quantité convenable d'eau à la glace; puis on la décante, on lave les cristaux à l'eau froide, et on les dissout dans l'eau. Après avoir décoloré la solution par le char-

(1) Sources à consulter : *Mémoire sur l'acide quinique et ses combinaisons avec les bases salifiables*, par Henry fils et Plisson. (Annales de chimie et de physique, t. XLI, p. 325-331.)

Sur l'acide kinique et sur quelques-unes de ses combinaisons, par S. Baup. (Annales de chimie et de physique, t. LI, p. 57-72.)

Sur les propriétés de l'acide kinique, par Wackenroder. (Repert. f. pharm., t. XXIII, p. 145-154.)

Sur la composition de l'acide kinique, par Liebig. (Annales de Liebig, t. V, p. 14-21.)

Sur la composition de l'acide kinique, par Woskresensky. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 257-270.)

De l'action du chlore sur le kinoyl, par Woskresensky. (Bulletin scientif. de Saint-Pétersbourg, t. VI, p. 136.)

Sur une nouvelle série de produits de décomposition de l'acide kinique, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XLV, p. 354-56.)

Sur le kinon, par Woehler. (Annales de Liebig, t. LI, p. 145-163.)

Réactif de l'acide kinique, par Stenhouse. (Annales de Liebig, t. LIV, p. 100.)

(*Note du traducteur.*)

bon, on l'évapore jusqu'à cristallisation; le kinate calcique se dépose incolore.

Pelletier et *Caventou* prescrivent de faire bouillir, avec de la magnésie caustique, une infusion de quinquina, en ajoutant à cette dernière de la magnésie, jusqu'à ce que la liqueur soit presque incolore, et ne conserve plus qu'une teinte jaunâtre. On l'évapore à consistance sirupeuse, et on la laisse reposer pendant quelques jours; on obtient ainsi des cristaux grenus, qu'on traite par l'alcool, qui laisse, sans le dissoudre, du kinate magnésique presque incolore. On dissout ce sel dans l'eau, on précipite la magnésie par la chaux, dont on sépare l'excès à l'aide de l'acide carbonique, et on évapore la liqueur, pour faire cristalliser le sel calcique.

Pour préparer la quinine et la cinchonine, on traite l'écorce de quinquina par l'acide sulfurique très-étendu, et on précipite les bases salifiables par l'hydrate calcique; le kinate calcique reste alors en dissolution dans la liqueur. On filtre celle-ci, on l'évapore, on la dessèche au bain-marie; on la traite par l'alcool, pour enlever les parties solubles dans ce liquide; on reprend le résidu par l'eau, et on décolore la dissolution aqueuse en la faisant digérer, soit avec de l'oxyde plombique, soit avec du charbon animal; après l'évaporation, le kinate calcique cristallise.

Pour déposer l'acide kinique de la chaux, on a deux méthodes. L'une consiste à séparer la chaux par l'acide oxalique, en employant les quantités atomiques convenables. Mais comme le sel calcique obtenu renferme d'ordinaire un peu de kinate potassique, l'acide kinique ainsi préparé peut contenir de l'acide oxalique aussi bien que de la potasse. Il vaut donc mieux précipiter la solution du kinate calcique par une solution de sousacétate plombique. On lave ensuite le précipité de souskinate plombique, et on le décompose par le gaz sulfide hydrique. On filtre la solution acide, et on l'évapore avec précaution à une douce chaleur; on achève de la concentrer par l'évaporation spontanée; mais, malgré toutes les précautions qu'on puisse employer, l'acide jaunit. Il se prend enfin en cristaux. On sépare ces cristaux de l'eau mère, on les redissout dans une très-petite quantité d'eau bouillante, et on laisse la liqueur cristalliser dans l'appareil dessiccateur; l'acide donne ainsi des cristaux incolores.

L'acide kinique cristallise en prismes rhomboïdaux; quelques

cristaux ressemblent beaucoup à ceux de l'acide tartrique. Ils ont souvent deux faces opposées si larges, qu'ils offrent l'aspect de tables rhomboïdales. Leurs axes naturels sont parallèles à ces faces plus larges. L'acide kinique a une saveur forte, franchement acide; il fond à + 155° en un liquide clair, qui se réduit, par la dessiccation, en une masse amorphe et transparente. Il ne s'altère pas à l'air tant que l'humidité de l'atmosphère s'éloigne du point de rosée; mais, dans ce cas, il se ramollit et devient poisseux, sans cependant tomber en déliquium. Il se dissout lentement dans 2 ½ parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante. La solution peut être évaporée sans que l'acide jaunisse, si celui-ci est parfaitement pur. Il est très-peu soluble dans l'alcool de 0,94, tandis qu'il se dissout très-bien dans l'alcool ordinaire. Il ne se dissout presque pas dans l'éther froid.

La composition de l'acide kinique a été longtemps un objet de discussion, à cause de ses nombreux degrés de saturation par les bases. Les analyses de *Liebig* et de *Baup* donnèrent des résultats différents. Les dernières recherches sur la composition de cet acide ont été faites par *Woskresensky*, sous la direction de *Liebig*. On peut en déduire la composition suivante pour l'acide kinique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	7	48,320
Hydrogène.....	10	5,734
Oxygène.....	5	45,946

De là le poids atomique = 1088,24. L'acide cristallisé contient 1 atome ou 9,368 pour cent d'eau; de là son poids atomique : 1200,72. Fondu à une température où il ne commence pas encore à se décomposer, il perd alors une partie de son eau; mais on n'en a pas déterminé la quantité.

Les expériences, que nous avons faites relativement à la composition de l'acide méconique et de l'acide chélidonique, s'appliquent probablement aussi à l'acide kinique; et, dans ce cas, la composition établie n'est exacte que pour les proportions relatives, mais non pas relativement au poids atomique. En effet, l'acide peut avoir un poids atomique double et être un acide copulé de telle façon que 2 atomes d'acide sont unis à 1 atome de copule : les

2 atomes d'acide, combinés avec des bases, constituent un acide bibasique.

Kinates. Ils sont pour la plupart solubles dans l'eau. Les dissolutions cristallisent par l'évaporation spontanée, et se dessèchent, quand on les chauffe, en masses gommeuses qui reprennent l'aspect salin lorsqu'on y ajoute un peu d'eau. Il ne paraît point exister de kinates acides. Les kinates sont insolubles dans l'alcool anhydre.

Les kinates sont très-faciles à reconnaître, à ce qu'une très-petite quantité de leur solution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'oxyde manganique en poudre fine, et la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, donne, dès le début de la distillation, un produit jaune, souvent cristallisé, et doué d'une odeur particulière : c'est le quinon, dont il sera question plus bas, à propos des produits de décomposition de l'acide kinique. L'odeur du quinon est si forte et si particulière, qu'il suffit, suivant *Stenhouse*, de huit grammes d'écorce de quinquina pour s'assurer si elle renferme de l'acide kinique. A cet effet, on la fait bouillir avec du lait de chaux, on évapore le décoctum filtré, et on le traite, dans une petite capsule, par l'acide sulfurique et l'oxyde manganique : aussitôt l'odeur du quinon trahit la présence de l'acide kinique.

Le *kinate potassique* est déliquescent et amer.

Le *kinate sodique* cristallise en prismes hexaèdres ; il paraît être exempt d'eau de cristallisation, et ne s'altère pas à l'air. D'après *Baup*, il contient 4 atomes ou 14,566 pour cent d'eau. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau à + 15°.

Kinate ammonique. Il est déliquescent. Par l'évaporation, une partie de son acide devient libre.

Kinate barytique. Il cristallise en octaèdres allongés, qui deviennent opaques à l'air. Il est très-soluble dans l'eau, mais très-peu dans l'alcool de 0,830. D'après *Baup*, il contient 17,42 pour cent d'eau de cristallisation.

Kinate strontique. Il cristallise en tables qui paraissent être isomorphes avec celles du kinate calcique. D'après *Baup*, il contient 27,95 pour cent d'eau, qu'il perd rapidement en s'effleurissant à l'air. Les cristaux exigent deux parties d'eau à + 12° pour se dissoudre.

Kinate calcique. Il cristallise en lames rhomboïdales et transparentes, qui sont très-larges. Quelquefois il s'agglomère en une masse

semblable au sucre, couverte de lamelles brillantes. Il n'a point ou n'a que peu de saveur, et il est, pour ainsi dire, insoluble dans l'alcool. Suivant *Baup*, ce sel perd 29,5 pour cent d'eau de cristallisation à une température de 100°; après quoi on peut le chauffer jusqu'à + 130°, sans qu'il en abandonne davantage.

Kinate magnésique. Il est très-soluble, et forme des excroissances cristallines semblables aux choux-fleurs.

D'après *Berlin*, le *kinate yttrique* est un sel soluble qui se dessèche en une masse gommeuse.

Kinate manganeux. Il cristallise en lamelles roses.

Kinate zincique. Il forme, soit des lamelles, soit des agglomérations en choux-fleurs.

Kinate niccolique. C'est une masse verte, gommeuse, très-soluble dans l'eau.

Kinate ferrique. Il est sous forme d'une masse jaune rougeâtre, gommeuse, soluble dans l'eau.

Kinate plombique. Il cristallise en aiguilles ténues, qui ne s'altèrent pas à l'air, et se dissolvent dans l'alcool. Il est très-soluble dans l'eau, avec laquelle il forme un liquide sirupeux. D'après *Baup*, il contient 5,807 pour cent d'eau de cristallisation. Le *sous-kinate plombique* s'obtient en précipitant un kinate par du sousacétate plombique; il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Quand on ajoute à la solution du sel neutre quelques gouttes d'ammoniaque, il se précipite un sel qui, suivant les recherches de *Woskresensky*, renferme 2 atomes d'oxyde plombique sur $C^7 H^{10} O^4$. Il faut le laver et le dessécher promptement, pour prévenir sa décomposition par l'acide carbonique de l'air. Chauffé jusqu'à + 200°, il abandonne un atome d'eau, et laisse $2 \dot{P}b + C^7 H^8 O^4$. On n'a pas examiné si, pendant la décomposition du sel par le sulfate hydrique, il s'est développé de l'acide kinique ou un autre acide.

Le *kinate cuivrique* cristallise en aiguilles vertes ou en lames rhombes, dont la surface devient blanche à l'air. D'après l'indication de *Baup*, lorsqu'on laisse une solution acide s'évaporer spontanément, il cristallise en aiguilles d'un blanc clair, qui s'effleurissent à l'air, et contiennent 16,981 pour cent d'eau. L'eau décompose les cristaux en un sursel soluble, et en un soussel qui ne se dissout pas. C'est surtout l'eau chaude qui jouit de cette propriété. Le *soussel* s'obtient encore en précipitant de l'acétate

cuivrique par du kinate potassique. D'après *Liebig*, la meilleure manière de le préparer consiste à dissoudre du kinate barytique au moyen d'une grande quantité d'eau, et à le décomposer exactement par du kinate cuivrique neutre. On obtient ainsi une solution de kinate cuivrique neutre. Après l'avoir mêlée avec une quantité d'eau de baryte à peine suffisante pour qu'elle commence à se troubler, on la fait évaporer. Par l'évaporation spontanée, le soussel cristallise. Il a une belle couleur verte.

Ce sel, desséché à + 155°, renferme 1 atome d'oxyde cuivrique pour $C^7 H^{10} O^5$. Les cristaux contiennent, selon *Woskresensky*, sur 2 ($\dot{C}u + C^7 H^{10} O^5$), 5 atomes d'eau, dont 4 s'en vont au-dessous de + 150°; le cinquième atome ne s'en va qu'entre + 150° et + 155°; au-dessus de cette température, le sel commence à s'affaisser. A + 10°, l'eau dissout 2000 parties de sel. Il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement.

Le *kinate mercurique* est un sel incolore, incristallisable, qui donne par la dessiccation un résidu jaune rougeâtre, peu soluble dans l'eau, qui paraît être du sel légèrement altéré.

Kinate argentique. Quand on mêle du nitrate argentique avec la solution d'un kinate, la liqueur noircit bientôt, et dépose une poudre noire, argentifère. Si l'on introduit du carbonate argentique dans une solution d'acide kinique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, l'oxyde argentique se dissout peu à peu, et la solution est neutre sur le papier à réactif. Par l'évaporation dans le vide et dans l'obscurité, le kinate argentique se dépose en cristaux mamelonnés, blancs, extrêmement sensibles à la lumière, dont la composition peut, d'après une analyse de *Woskresensky*, être représentée par $\dot{A}g\ C^7 H^{10} O^5 + \dot{H}\ C^7 H^{10} C^5$, qui correspond à la formule empirique du bikinate argentique.

Transformations de l'acide kinique. On n'a pas encore étudié l'action des corps halogènes. L'acide sulfurique dissout l'acide kinique avec un dégagement de gaz, qu'on accélère par une douce chaleur. On n'a pas examiné le gaz qui se dégage. La solution ne se colore pas, et on ignore ce que devient l'acide kinique. Par une chaleur plus forte, il se développe de l'acide sulfureux, et la liqueur devient d'un vert pré. La transformation envahit de plus en plus la masse, qui devient brune et épaisse, et l'on en sépare un

corps huminoïde. L'acide nitrique convertit l'acide kinique en acide oxalique ; il paraît en même temps se produire un autre acide.

Par la distillation sèche, l'acide kinique donne, outre le quinon jaune, cristallin, de l'acide spireux, de l'acide benzoïque, de l'acide phanolique (acide carbolique de *Runge*) et de l'eau. Nous y reviendrons plus bas, à l'article *Distillation sèche.*

Acide bolétique (*Acidum boleticum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Braconnot.* On le trouve dans le *boletus pseudo-igniarius,* d'où on l'extrait par le procédé suivant. Le suc exprimé est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, puis traité par l'alcool, qui laisse une matière blanche. On lave cette matière à l'alcool, on la dissout dans l'eau, et on précipite la dissolution par le nitrate plombique. Le précipité, délayé dans l'eau, est décomposé par le gaz sulfide hydrique ; et en évaporant l'acide étendu qui s'est dissous, on obtient des cristaux, et une eau mère très-acide, composée d'acide fungique et d'acide phosphorique. Les cristaux d'acide bolétique impur sont redissous dans l'alcool, qui laisse un sel calcique, et la dissolution est de nouveau évaporée : on obtient ainsi des cristaux plus purs.

L'acide bolétique est incolore, et forme des cristaux quadrilatères, prismatiques, d'une saveur acide, semblable à celle du tartre ; il rougit l'infusion de tournesol, ne s'altère pas à l'air, craque sous les dents comme du sable, et exige, pour se dissoudre, 180 parties d'eau à + 20°, mais seulement 45 parties d'alcool. Il est volatil, et se sublime en grande partie sans se décomposer, en donnant un sublimé qui se présente sous forme de poudre fine ou d'aiguilles quadrilatères : cependant, vers la fin de l'opération, il se forme un peu d'huile empyreumatique, et un liquide qui répand une forte odeur d'acide acétique. L'acide bolétique possède la propriété distinctive de précipiter complétement l'oxyde ferrique

(1) Consultez : *Nouvelles recherches sur les champignons,* par Braconnot. (Annales de chimie et physique, t. LXXXVII, p. 237 - 270.)

Sur quelques acides organiques peu connus, ou dont l'existence est contestable, par B. Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. XXV, p. 83-119.)

(*Note du traducteur.*)

de ses dissolutions; l'oxyde ferreux, au contraire, n'en est pas précipité.

Le *bolétate potassique* cristallise difficilement, est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

Le *bolétate ammonique* cristallise facilement en prismes quadrilatères, inaltérables à l'air; par l'action de la chaleur, il entre en fusion, se boursoufle, puis se sublime.

Bolétate barytique. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide nitrique; il est cristallisable, et d'une saveur légèrement acidule; jeté sur un fer rouge, il brûle avec une flamme rouge et en petillant.

Bolétate calcique. Il exige, pour se dissoudre, 100 parties d'eau froide, et cristallise en prismes à quatre pans.

Le *bolétate aluminique* est soluble dans l'eau. Il en est de même du *bolétate manganeux.*

Le *bolétate ferreux* est également soluble dans l'eau; l'acide bolétique dissout le fer avec dégagement de gaz hydrogène; la dissolution est jaunâtre, et ne tarde pas à se troubler à l'air.

Bolétate ferrique. Ce sel se précipite quand on mêle des dissolutions de sels ferriques avec de l'acide bolétique ou un bolétate; le précipité est couleur de rouille, et la précipitation de l'oxyde est complète. L'avenir apprendra quel parti on peut tirer de cette propriété dans l'analyse chimique.

Bolétate plombique. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans un excès d'acide. L'acide bolétique précipite le nitrate plombique; mais, en remuant la liqueur, le précipité se dissout.

Bolétate cuivrique. Il est peu soluble; et quand on le prépare par double décomposition, il se précipite, au bout de quelque temps, sous forme d'aiguilles bleues, à éclat soyeux.

Bolétate argentique. Il est insoluble. L'acide bolétique, même libre, précipite le nitrate argentique; mais le précipité se dissout dans un excès d'acide.

Acide fungique (*Acidum fungicum*) (1).

Cet acide a été également découvert par *Braconnot.* On le trouve

(1) Consultez : *Recherches analytiques sur la nature des champignons,* par Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. LXXIX, p. 265-304.)

Suite des recherches analytiques sur la nature des champignons, par H. Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. XXX, p. 272-292.)

(*Note du traducteur.*)

dans un grand nombre de champignons, soit à l'état libre, comme dans le *peziza nigra*, soit à l'état de *fungate potassique*, comme dans le *hydnum hybridum*, *hydnum repandum*, *boletus juglandis*, *boletus pseudo-igniarius*, *merulius cantharellus*, *phallus impudicus*, etc. On prépare cet acide comme il suit. On broie le champignon (*Braconnot* s'est servi du bolet de noyer ou *boletus juglandis*), on en exprime le suc, et on chauffe celui-ci jusqu'à ce que l'albumine végétale soit coagulée; après quoi on le filtre et on l'évapore à une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse. On mêle le résidu avec de l'alcool, qui laisse en non-solution du fungate potassique, qu'on lave bien à l'alcool. On obtient ainsi une masse brune, qu'on dissout dans l'eau, qu'on filtre, et qu'on précipite par le nitrate plombique. Le précipité, qui consiste en fungate plombique impur, est décomposé par l'acide sulfurique, étendu de dix fois son poids d'eau. L'acide fungique ainsi obtenu est saturé par l'ammoniaque, et évaporé à cristallisation; opération qui doit être répétée plusieurs fois, afin de dépouiller l'acide de toutes les matières étrangères provenant des champignons. Dès que le fungate ammonique est parfaitement incolore, on le dissout dans l'eau, et on le précipite par l'acétate plombique; après quoi on lave bien le précipité, et on le décompose, soit par l'acide sulfurique étendu, soit par le gaz sulfide hydrique; la liqueur acide est filtrée, et évaporée à consistance sirupeuse.

L'acide fungique est incolore, fortement acide, incristallisable et déliquescent.

Le fungate *potassique* et le *fungate sodique* sont très-solubles dans l'eau, incristallisables, et insolubles dans l'alcool.

Le *fungate ammonique* cristallise facilement quand il contient un excès d'acide; les cristaux affectent la forme de grands prismes hexaèdres réguliers, et se dissolvent dans deux parties d'eau froide.

Le *fungate barytique* forme, par l'évaporation, une masse cristalline, et se dissout dans 15 parties d'eau froide.

Le *fungate calcique* est peu soluble dans l'eau, car, à la température ordinaire, il en exige 80 parties pour sa dissolution. Par l'évaporation, il cristallise en petits prismes quadrilatères, inaltérables à l'air.

Fungate magnésique. Il cristallise en grains très-solubles dans l'eau.

Fungate aluminique. Il se dessèche en une masse gommeuse. Il en est de même du *fungate manganeux.*

Le *fungate zincique* cristallise en parallélipipèdes très-solubles.

Le *fungate plombique* se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble, lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide fungique ou un fungate dans une dissolution d'acétate plombique; le précipité se dissout dans l'acide acétique.

Le *fungate argentique* est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans un excès d'acide; en sorte qu'il n'est pas précipité quand on verse de l'acide fungique dans une dissolution de nitrate argentique.

L'acide fungique ressemble, sous quelques rapports, tellement à l'acide malique, qu'on pourrait en supposer l'identité. L'analyse de cet acide, et l'examen comparatif des fungates et des malates, nous apprendront la vérité à cet égard.

Acide kramérique (*Acidum cramericum*) (1).

L'acide kramérique a été décrit, pour la première fois, par *Peschier*, qui l'a découvert dans l'extrait de la racine de ratanhia (*krameria triandra*), qu'on trouve dans le commerce.

Pour préparer l'acide kramérique, *Peschier* indique le procédé suivant : On épuise, par l'eau bouillante, deux onces de racines de ratanhia; on précipite le tannin en versant dans la décoction 129 grains de dissolution de colle-forte; la matière colorante et l'acide gallique, en y ajoutant 450 grains de sulfate ferrique. On introduit, dans ce mélange, 850 grains de craie, pour décomposer l'excès de sel ferrique; on filtre, et on évapore la liqueur. Le résidu, qui contient du kramérate calcique, est décomposé par le

(1) Consultez : *Expériences sur la racine et sur l'extrait de ratanhia,* par Vogel. (Journal de pharmacie, t. V, p, 193-203; 1819.)

Recherches analytiques sur la racine de ratanhia, et découverte d'un nouvel acide, par Peschier. (Journal de pharmacie, t. VI, p. 34-47; janv. 1820.)

Analyse chimique de la racine de ratanhia (*krameria triandra*), par L. Gmelin. (Journal de pharmacie, t. VI, p. 25-33.)

Extrait d'une lettre de M. Peschier à M. Boullay, sur l'acide kramérique. (Journal de pharmacie, t. X, p. 548-550.)

Sur la préparation et les propriétés de l'acide ratanhique ou kramérique (en allemand), Nouveau journal de Trommsdorff, t. I, p. 184-186.)

(*Note du traducteur.*)

carbonate potassique, et le kramérate potassique est précipité par l'acétate plombique. Le précipité, décomposé par le gaz sulfide hydrique, donne de l'acide kramérique, qu'on évapore jusqu'à consistance de sirop.

Voici une autre méthode : On sature, par le carbonate barytique, la décoction dépouillée de tannin, qu'on doit entretenir bouillante ; la liqueur filtrée est mêlée toute chaude avec de l'acide sulfurique étendu, dont on ajoute de nouvelles portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; puis on filtre la liqueur bouillante, et on la laisse refroidir. Le kramérate barytique se dépose alors sous forme de petits cristaux flexibles, d'un éclat soyeux, qu'on dissout dans 600 parties d'eau bouillante, et qu'on précipite par l'acétate plombique. Le précipité est décomposé par le gaz sulfide hydrique.

L'acide kramérique cristallise difficilement, et seulement au bout de quelque temps ; les cristaux sont inaltérables à l'air. Sa saveur est acide, et légèrement styptique. Il n'est point volatil; sa propriété caractéristique consiste dans sa manière de se comporter avec la baryte, ainsi que nous allons le dire.

Le *kramérate potassique* cristallise en prismes hexaèdres, très-solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Il donne, avec les sels ferriques, un précipité jaune, et, avec les sels plombiques, un précipité blanc.

Le *kramérate sodique* cristallise facilement en prismes d'un certain volume; les cristaux s'effleurissent à l'air.

Le *kramérate ammonique* cristallise en faisceaux.

Le *kramérate barytique* forme des cristaux microscopiques, flexibles, qui consistent, soit en aiguilles hexagones, soit en petites tables hexagonales. Il exige, pour sa dissolution, 600 parties d'eau bouillante, et ne se dissout point dans l'alcool. La dissolution aqueuse n'est précipitée ni par l'acide sulfurique, ni par les sulfates, mais elle l'est par les carbonates. L'acide kramérique possède la propriété singulière d'enlever la baryte à l'acide sulfurique. (J'ai eu l'occasion de me convaincre moi-même de la vérité de ce fait, en opérant sur de l'acide kramérique que *Peschier* m'avait donné.) Il existe un *souskramérate barytique*, qui se dissout dans 450 parties d'eau.

Kramérate strontique. Il forme des cristaux peu solubles, inaltérables à l'air.

Le *kramérate calcique* cristallise en petites aiguilles hexaèdres, qui exigent, pour leur dissolution, 450 à 500 parties d'eau bouillante, et sont insolubles dans l'alcool.

Acide benzoïque (*Acidum benzoicum*) (1).

L'*acide benzoïque* tire son nom du benjoin, résine de laquelle

(1) Sources à consulter, d'après l'ordre chronologique :

Traicté du feu et du sel, par Blaise de Vigenère; Paris, 1608. (Voyez Hoefer, Histoire de la chimie, t. II, p. 120.)

Notes sur le sel de benzoin (acide benzoïque), par Scheele (en allemand). (Crell, Neue Entdekung, t. III, p. 98-102; 1781.)

Documents pour servir à l'histoire du sel de benzoin (acide benzoïque), par Lichtenstein. (Crell, Neue Entdekung, t. IV, p. 9-24; 1782.) En allemand.

Recherches sur le sel de benzoin (acide benzoïque), par Hermbstädt. (Journal de Crell, t. II, p. 303-313; 1785.) En allemand.

Expériences chimiques relatives à l'action de l'acide benzoïque sur les métaux et leurs oxydes, par Trommsdorff. (Journal de Crell, t. II, p. 303-314; 1790.) En allemand.

Mémoire sur l'acide benzoïque, par Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. I, p. 162-185; 1794.) En allemand.

Note sur la préparation de l'acide benzoïque, par Deyeux. (Journal de pharmacie, t. III, p. 39; 1797.)

Sur l'odeur de l'acide benzoïque, par Giese. (Journal de Scherer, t. VIII, p. 170-172; 1802.) En allemand.

De l'acide benzoïque dans l'eau de fenouil, par Sertürner. (Journal de Trommsdorff, t. XIII, p. 229-230.) En allemand.

Sur l'extraction de l'acide benzoïque, par F. Süersen. (Berlin, Iahrb., t. XII, p. 121, 141; 1806.) En allemand.

Analyse de la racine de benzoin, par Bucholz. (Journal de Trommsdorff, t. XX, p. 73-90; 1811.) En allemand.

Extraction de l'acide benzoïque de la résine de benzoin, par Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. II, p. 134-141; 1818.) En allemand.

De l'acide benzoïque dans l'écorce de cannelle, par A. Buchner. (Répertoire de pharmacie, t. VI, p. 1-12; 1819). En allemand.

Expériences sur la production de l'acide benzoïque dans l'huile des amandes amères et des feuilles de laurier cerise, par C. Stange. (Répertoire de pharmacie, t. XIV, p. 361-373; 1821.) En allemand.

Extraction de l'acide benzoïque des fèves de Tonka et des fleurs de mélilot, par A. Vogel. (Annales de Gilbert, t. LXIV, p. 161-166.) En allemand.

Examen des méthodes de purification de l'acide benzoïque, etc., par Stoltze. (Berlin, Fahrb., t. XXV, p. 75-104; 1823.) En allemand.

Observations sur l'acide benzoïque extrait du benzoin, et sur celui retiré des urines des animaux herbivores, par Bouillon-Lagrange. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 201-210; 1821.)

Analyse d'une substance cristalline qui s'est séparée de l'essence des feuilles de laurier cerise, par Stange. (Répertoire de pharmacie, t. XIV, p. 329-334; 1823.) En allemand.

on le retire. *Blaise de Vigenère* l'avait déjà décrit, en 1608, sous le nom de *fleurs de benjoin*. On le trouve dans différentes substances

Suite des recherches sur l'essence des amandes amères, par Stange. Répertoire de pharmacie, t. XVI, p. 80-107; 1824.) En allemand.

Sur la préparation de l'acide benzoïque, par Jéromel. (Journal de pharmacie, t. X, p. 66-68, 1824.)

De l'existence de l'acide benzoïque dans quelques graminées de prairies, par Vogel. (Journal de pharmacie, t. XII, p. 63-65; 1826.)

Sur l'acide benzoïque, par Unverdorben. (Annales de Poggendorff, t. XVIII, p. 179-183.) En allemand.

Nouveau procédé de purification de l'acide benzoïque, par Giovanni Righini. (Annales de chimie et de physique, t. LVI, p. 443-444.)

Sur la préparation de l'acide benzoïque par voie humide, par Keller. (Répertoire de pharmacie, t. LI, p. 243-245; 1834.) En allemand.

Extraction de l'acide benzoïque de l'aspérule odorante, par Vogel. (Nouv. archiv., t. III, p. 291-293; 1825.) En allemand.

Préparation de l'acide benzoïque sublimé, par Mohr. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 170-180.) En allemand.

Note sur un nouveau procédé pour obtenir l'acide benzoïque très-pur et sans odeur empyreumatique, par J. B. Janssens (Journal de chimie médicale, t. XVIII, p. 263-264.)

Préparation de l'acide benzoïque, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 245.) En allemand.

Existence de l'acide benzoïque dans l'urine du cheval, par Erdmann. (Journal f. prakt. chem., t. XIII, p. 422-424.)

Sur la transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique au sein de l'organisme animal, par Garrod. (Philosophic. magazin, 3e sér., juin 1842.) En anglais.

Sur la transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique dans l'organisme vivant, par Woehler. (Annonces savantes de Goetting; 1842, n° 102.) En allemand.

Sur la transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique, par Keller. (Annales de Liebig, t. XLIII, p. 108-111.)

Action du fer sur l'acide benzoïque à une température élevée, par Félix d'Arcet. (Annales de chimie et de physique, t. LXVI, p. 99-100.)

Recherches sur le radical de l'acide benzoïque, par Woehler et Liebig, t. III, p. 249-282.) En allemand.

Lettre de Berzelius à Woehler et Liebig sur le benzoyl et l'acide benzoïque. (Annales de Poggendorff, t. XXVI, p. 480-485.) En allemand.

Extrait d'une lettre de M. Liebig à M. Gay-Lussac, sur le radical de l'acide benzoïque. (Annales de chimie et de physique, t. L, p. 334-335.)

Aperçu des découvertes les plus importantes dans le domaine de la chimie organique, par Ad. Duflos. (Journal de Schweigger, t. LXVII, p. 159-168.) En allemand.

Sur l'acide benzisulfurique, par E. Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 625-631.) En allemand.

Sur l'acide benzosulfurique, par E. Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXII p. 227-232.) En allemand.

Sur l'acide benzo-hyposulfurique, par Fehling. (Annales de Liebig, t. XXVII p. 322-328.)

Sur la composition de la nitrobenzide et de la sulfobenzide, par E. Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 625-631.) En allemand.

végétales, par exemple, dans les baumes du Pérou et de Tolu, le styrax; et il se produit par l'oxydation de l'huile d'amandes

Sur la nitrobenzide, par E. Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXII, p. 225-227.) En allemand.

Sur la chlorobenzine et la chlorobenzide, par Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXV, p. 370-374.) En allemand.

Sur le benzoyl, etc., par Mitscherlich. (Annales de Poggendorff, t. XXXIX, p. 231-237.) En allemand.

Sur la distillation du benzoate de chaux, par Péligot. (Annales de chimie et de physique, t. LVI, p. 59-72, mai 1834.)

Action du brôme sur le benzoate argentique, par Péligot. (L'Institut, 4e année, n° 145.)

Sur l'acide benzoïque, ses produits de décomposition, etc., par Scharlau. (Journal de chimie pratique, t. VIII, p. 65-67.) En allemand.

Sur l'hydro-benzamide, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXII, p. 23-31.)

Sur le benzoyl et la benzimide, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LIX, p. 397-407.)

Sur le benzoyl et la préparation de la benzimide; analyse de l'essence d'amandes amères, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LX, p. 215-219.)

Sur diverses combinaisons azotées du benzoïle, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. XVI, p. 181-195.)

Sur l'acide nitrobenzique, par Mulder. (Journal f. prakt. chemie, t. XIX, p. 362-376.) En allemand.

Théorie des combinaisons benzoïques, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXVI, p. 325-326.)

Sur de nouvelles combinaisons benzoïliques azotées et sulfurées, par A. Laurent. (Journal de chimie et de physique, t. III, nouvelle série, p. 291-310.)

Sur la décomposition de l'acide benzoïque par le chlore et le brôme, par Herzog. (N. Archiv., t. XXIII, p. 15-18; année 1840.)

Sur quelques composés de la série benzoïlique, par Zinin. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 329-332.) En allemand.

Sur la décomposition du benzoate ammoniacal par la chaleur, par Fehling. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 91-97.) En allemand.

De l'action de l'hydrate potassique sur l'hydro-benzamide à une température élevée, par Fried. Rochleder. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 89-98.) En allemand.

Note sur un corps obtenu par l'action de la potasse sur l'huile brute d'amandes amères, par Gregory. (Annales de Liebig, t. LIV, p. 372.)

Action de l'ammoniaque sur le bruzile et sur l'essence d'amandes amères, par A. Laurent. (Revue scientifique, t. XIX, p. 440; année 1846.)

Sur un réactif certain de la benzine, par W. Hoffman. (Annales de Liebig, t. LV, p. 200.)

Combinaison benzoïque, par A. Laurent. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XXII, p. 789; année 1847.)

Présence de l'acide lactique dans le résidu de la distillation des amandes amères, par Winckler. (Repertor. f. pharmac., t. XLII, p. 42; année 1847.) En allemand.

Sur l'azobenzide et l'acide nitrobenzoïque, par Zinin. (Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg, année 1847.)

(*Note du traducteur.*)

amères à l'air. Il se trouve aussi quelquefois dans le règne animal; on le rencontre dans l'urine, quoiqu'en quantité accidentelle.

Pour préparer l'acide benzoïque, on emploie le plus ordinairement la résine de benjoin. Il s'y trouve mêlé à de la résine. On l'en retire, soit par la voie sèche, c'est-à-dire par la sublimation, soit par la voie humide, en enlevant l'acide par des bases. La quantité d'acide benzoïque dans le benjoin est variable. Pour les espèces qu'on rencontre dans le commerce, on peut admettre que le benjoin amygdaloïde contient 12 à 15 pour cent d'acide; le benjoin en sorte, 9 à 10 pour cent, et le benjoin de Siam, 8 à 8 $\frac{1}{2}$ pour cent.

La sublimation de l'acide retiré de la résine est la méthode la plus ancienne, mais c'est celle qui donne le moins; elle fournit à peine la moitié de l'acide contenu dans la résine : si l'on voulait pousser trop loin la sublimation, on obtiendrait l'acide mêlé de produits empyreumatiques. *Mohr* a indiqué le meilleur procédé de sublimation. On prend une terrine plate en fonte ou en tôle non étamée, de 8 à 9 pouces de diamètre et à parois de 2 pouces de haut, et on y répand exactement une livre de benjoin en poudre grossière. On étend, au-dessus de l'ouverture de la terrine, une feuille de papier brouillard, que l'on colle aux bords. Sur ce diaphragme de papier brouillard on place un cône de carton ou de papier épais, à joints bien collés, qui embrasse exactement les bords du vase, auxquels on l'attache par une ficelle. On introduit ensuite la terrine dans un bain de sable que l'on chauffe modérément pendant trois à quatre heures, et on laisse refroidir le tout; puis on retourne la terrine, on détache le cône, que l'on trouve tapissé à l'intérieur de cristaux blancs, les plus beaux. Le diaphragme de papier brouillard, que l'on ne troue pas, laisse passer l'acide à l'état de gaz, tandis qu'il retient la matière huileuse qui brunit l'acide; il empêche aussi l'acide de retomber dans la résine, et d'être sublimé de nouveau. Par ce procédé, on retire de la résine de benjoin 4 à 6 centièmes de son poids d'acide benzoïque.

Scheele prépara le premier cet acide par la voie humide. Il mêla la résine de benjoin en poudre fine avec la moitié de son poids d'hydrate calcique, et dix fois son poids d'eau. Ce mélange fut ensuite bien digéré pendant quelques heures, et pendant une

demi-heure soumis à l'ébullition : l'acide benzoïque s'unit à la chaux pour former un sel soluble dans l'eau, pendant que la résine s'unit à la chaux pour former une combinaison insoluble. On filtre la liqueur, on sépare le résinate calcique, on concentre la solution par l'évaporation, et on la sursature bouillante par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. On lave les cristaux avec un peu d'eau froide, pour les dépouiller de l'eau mère acide, et on les dissout dans l'eau bouillante pour les faire cristalliser de nouveau. L'eau mère refroidie en renferme une très-petite quantité en dissolution, qu'il ne vaut pas la peine d'évaporer quand on fait l'expérience en petit.

Plus tard on crut reconnaître que le carbonate alcalin extrait l'acide encore plus complétement, et l'on prescrivit à cet effet la méthode suivante : On fait digérer la résine de benjoin en poudre fine, avec environ un quart de son poids de carbonate potassique; on continue la digestion pendant vingt-quatre heures, à + 60°; puis on fait bouillir la masse de manière à la réduire en une espèce de gâteau; l'acide se combine avec l'alcali, qui enlève en même temps une partie de matière extractive, et un peu de résine soluble dans l'alcali. Après avoir fondu avec précaution la matière résineuse, on la laisse refroidir, on la réduit en une poudre fine, et on continue la digestion avec plus de précaution encore. Le gâteau résineux qui se forme à la fin de l'ébullition est réduit en poudre après le refroidissement, et bouilli à plusieurs reprises avec de l'eau; on filtre ensuite les liquides mélangés, on les chauffe jusqu'à l'ébullition, et on les traite par l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, ou jusqu'à ce que la liqueur cesse d'avoir une saveur acide; on la filtre bouillante, et on la laisse refroidir : l'acide benzoïque se dépose en cristaux aciculaires d'un gris jaunâtre. La résine, précipitée par l'acide, reste sur le filtre.

Des expériences ultérieures nous ont cependant appris que l'emploi du carbonate alcalin n'est pas préférable à celui de l'hydrate calcique : la résine fond facilement pendant l'opération, et une partie se dissout dans l'alcali; c'est pourquoi l'acide benzoïque qu'on en retire est impur, et exige des méthodes de purification, dont la plus simple est la sublimation.

Pour obtenir l'acide sans perte, on dissout la résine dans l'alcool, on verse la solution goutte à goutte dans un mélange tiède

de moitié de son poids d'hydrate calcique, on y ajoute un peu plus d'eau, et on remue la masse constamment. On chasse l'alcool par la distillation, ou on l'évapore ; on filtre la liqueur, on la concentre, et on la traite, comme ci-dessus, par l'acide chlorhydrique.

Comme ces procédés donnent un acide coloré, on a proposé de mêler la solution du benzoate calcique avec de l'hypochlorite calcique, avant de la traiter par l'acide chlorhydrique. Cependant ceci est inexact : on obtient, il est vrai, un acide incolore, mais dans celui-ci beaucoup d'hydrogène peut avoir été échangé contre du chlore. On a aussi conseillé de détruire la couleur, en dissolvant le produit dans de l'acide sulfurique, étendu de 1 $\frac{1}{4}$ de son poids d'eau ; mais on obtient par là un acide benzoïque, qu'on ne saurait complétement dépouiller d'acide sulfurique.

Dans la préparation de l'acide benzoïque pour les usages pharmaceutiques, on tient beaucoup à ce que le produit renferme ce corps volatil, qui donne à la résine de benjoin une odeur de vanille. C'est le but qu'on atteint par la méthode de sublimation de *Mohr*. Il faut donc l'employer de préférence quand l'acide benzoïque doit servir comme médicament, lors même qu'on l'obtiendrait avec perte.

Pour obtenir un semblable acide par la voie humide, *Woehler* indique le procédé suivant : On dissout, à l'aide de la chaleur, de la résine de benjoin dans environ son volume d'alcool de 0,833 densité ; on mêle peu à peu la solution encore bouillante avec de l'acide chlorhydrique fumant, et on continue la distillation du mélange tant que la consistance du résidu le permet. On le laisse ensuite refroidir un peu, on y ajoute de l'eau bouillante, et on continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes de benzoate éthylique. Quant à la liqueur qui reste dans la cornue, on la décante bouillante et limpide de dessus la résine, et, par le refroidissement, elle dépose des cristaux d'acide benzoïque.

Quant au liquide distillé, qui contient de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, et surtout du benzoate éthylique, on le traite par l'hydrate potassique jusqu'à saturation de l'acide, et on le fait digérer jusqu'à décomposition de l'éther. Après avoir fait enfin bouillir la liqueur, on sature la potasse par l'acide chlorhydrique,

et l'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. L'acide ainsi préparé a l'odeur de celui obtenu par sublimation.

L'acide benzoïque est très-sublimable. On prend, pour cela, une cornue à très-large col, et on en maintient le fond assez chaud pour qu'aucune parcelle d'acide ne puisse s'y condenser. Il se sublime en lamelles incolores, minces, et souvent en aiguilles très-longues. En le retirant de l'appareil, il offre un éclat très-grand, et se réduit en une masse entrelacée de lamelles minces. Cristallisé dans l'eau par refroidissement, il forme des aiguilles ; le reste se dépose en lamelles par l'évaporation spontanée du liquide. La forme fondamentale des cristaux paraît être un prisme droit rhomboïdal. L'acide parfaitement pur est incolore ; celui obtenu par la méthode de *Mohr* ou de *Woehler* a une odeur agréable de vanille, quoique faible, due, comme nous l'avons dit, au mélange d'une huile volatile. Sa saveur est légèrement acide, mais piquante et persistante.

A + 120,5 degrés il fond comme de la graisse, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline et rayonnée. Les vapeurs de l'acide fondu excitent le larmoiement et une toux pénible. Il entre en ébullition à + 239° ; au delà de cette température, il reste gazeux. D'après *Mitscherlich*, le poids spécifique de sa vapeur est de 4,27. Lorsque l'acide est pur, il ne se dépose pas en quantité notable par la sublimation; mais lorsqu'il est impur, il y en a une grande partie qui se décompose dans cette opération. Mêlé et chauffé avec du sable, il se décompose presque entièrement, et donne plus de gaz combustible qu'aucune autre substance végétale. Fondu dans un creuset découvert, il prend feu quand on le touche avec un fer rouge, et il brûle alors avec une flamme fuligineuse très-éclairante. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide ; à + 15°, il exige 200 parties d'eau pour se dissoudre. L'eau bouillante le dissout, au contraire, en quantité tellement grande, que la liqueur se prend, par le refroidissement, en une masse d'aiguilles cristallines, d'où l'on peut exprimer l'eau mère. Une partie d'acide, dissoute dans 30 parties d'eau bouillante, produit déjà ce phénomène en refroidissant. Cet acide se dissout dans 2 parties d'alcool, et en précipite la solution alcoolique concentrée. Il est également soluble dans l'éther et dans les huiles fixes et volatiles.

L'acide benzoïque cristallisé renferme 1 atome d'eau basique,

qu'on ne saurait séparer sans remplacement. On ne connaît donc pas d'acide benzoïque anhydre. L'acide benzoïque, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	74,372
Hydrogène.....	10	4,413
Oxygène.....	3	27,215

Poids atomique : = 1414,08. Formule : $C^{14}H^{10}O^{3} = \overline{B}z$. L'acide cristallisé $= \dot{H}\overline{B}z$ a pour poids atomique 1526,58, et renferme 7,368 pour cent d'eau.

Nous n'avons aucune idée de sa composition rationnelle. D'après l'action des corps halogènes, on pourrait admettre que c'est un acide copulé.

L'acide benzoïque a été l'objet des théories les plus diverses. *Liebig* et *Woehler*, ayant trouvé que la composition de l'huile d'amandes amères peut s'exprimer par $C^{14}H^{12}O^{2}$, et que celle-ci se change, par l'oxydation à l'air, en acide benzoïque hydraté $= C^{14}H^{12}O^{4}$, en conclurent à l'existence d'un radical hypothétique $= C^{14}H^{10}O^{2}$. Ils l'appelèrent *benzoyl*. D'après cette théorie, ils regardèrent l'huile d'amandes amères comme du benzoyl uni à 1 équivalent d'hydrogène, et l'acide benzoïque comme du benzoyl uni à 1 atome d'oxygène : de cette manière, l'oxydation de l'huile d'amandes amères consisterait en ce que 1 atome d'oxygène se porte sur le benzoyl pour former de l'acide benzoïque, tandis que l'équivalent d'hydrogène s'unit à 1 atome d'oxygène pour former de l'eau qui reste en combinaison avec l'acide. Cette explication avait pour elle la simplicité ; mais elle était analogue à celle qui admettait l'acide sulfureux comme de l'acide sulfurique, ou le peroxyde manganique comme de l'acide manganique. *Mitscherlich* établit une autre théorie, fondée sur ce que l'acide benzoïque mêlé avec un hydrate alcalin en excès, et soumis à la distillation, se décompose exactement en 1 atome d'acide carbonique et 1 atome d'une huile volatile $= C^{12}H^{12}$, appelée *benzine ;* il considéra donc l'acide benzoïque hydraté comme formé de ces deux corps. Mais cette explication n'est applicable qu'à la combinaison de l'acide avec l'eau, et nullement aux benzoates anhydres.

Les *benzoates* ont une saveur particulière, piquante, douceâtre, qui dépend de celle de l'acide. L'acide benzoïque est un des acides les plus faibles ; aussi la plupart des acides le séparent-ils de ses sels à la température ordinaire. Le plus grand nombre des benzoates sont solubles dans l'eau et dans l'alcool anhydre. D'après *Lecanu* et *Serbat*, les benzoates insolubles se dissoudraient dans des solutions d'acétate potassique ou sodique, et dans une solution de nitrate sodique, mais ne seraient solubles ni dans une solution de nitrate potassique, ni dans celle du sulfate potassique ou sodique. L'acide benzoïque a de la tendance à former des sels acides.

Benzoate potassique, $\dot{K}\,\overline{Bz}$. Il cristallise difficilement. Les cristaux sont des aiguilles réunies à la manière de la barbe d'une plume. Souvent il s'effleurit le long des bords du vaisseau, et il contient 1 atome d'eau qui se dégage à la température du bain-marie. Il ne s'altère pas à la température ordinaire. Lorsqu'on fait cristalliser le sel au sein de sa solution dans l'alcool anhydre, il se prend en une masse semblable à de la graisse. Un excès d'acide rend le sel peu soluble, et fait qu'il exige 10 parties d'eau pour se dissoudre. Le sursel cristallise en aiguilles. On peut en éliminer l'excès d'acide par la chaleur.

Benzoate sodique, $\dot{N}a\,\overline{Bz}$. Il cristallise en aiguilles qui s'effleurissent légèrement. Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

Le *benzoate lithique*, $\dot{L}\,\overline{Bz}$, est très-soluble, et se dessèche en une masse saline, blanche, déliquescente, mais ne cristallise pas.

Benzoate ammonique, $\dot{N}H^4\overline{Bz}$. Comme le sel potassique, il s'obtient sous la forme de cristaux, en opérant à chaud sur une dissolution à peu près saturée de l'acide dans de l'ammoniaque caustique concentrée, et en laissant refroidir la liqueur. Ce sel se dissout avec une facilité extrême dans l'eau. Exposé à l'air humide et chaud, il s'humecte ; mais il redevient bientôt sec en perdant de l'ammoniaque et en passant à l'état de sursel. Le *surbenzoate ammoniaque* se prépare en laissant une solution du sel neutre s'évaporer spontanément. Par ce moyen, on l'obtient en cristaux volumineux et réguliers ; toutefois une portion du sel s'élève, sous la forme de dendrites, le long des parois du vase. Lorsqu'on fait

bouillir la solution du sel neutre, il se dégage de l'ammoniaque, et le sursel se prend, par un refroidissement lent, en cristaux penniformes, et, par un refroidissement rapide, en petits grains cristallins ou en aiguilles.

Benzoate barytique, $\dot{B}a\ \overline{B}z$. Il forme des cristaux aciculaires, ne s'altère pas à l'air, se dissout difficilement dans l'eau froide, et plus facilement dans l'eau bouillante.

Benzoate strontique, $\dot{S}r\ \overline{B}z$. Il se comporte comme le sel précédent, mais ne s'effleurit pas.

Le *benzoate calcique*, $\dot{C}a\ \overline{B}z$, cristallise tantôt en cristaux penniformes, tantôt en grains, s'effleurit à l'air, se dissout dans 20 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

Benzoate magnésique, $\dot{M}g\ \overline{B}z$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles penniformes et efflorescentes.

Benzoate aluminique, $\dddot{A}l\ \overline{B}z^3$. Sa solution concentrée se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Quoiqu'il soit assez soluble dans l'eau, il se précipite facilement, quand on mêle ensemble les solutions un peu concentrées d'un sel aluminique et du benzoate potassique.

Benzoates glucyques. a. Sel neutre, $\dddot{G}\ \overline{B}z^3$. Il est soluble, et ne se précipite ni à froid ni à chaud, quand on mêle le sulfate glucyque neutre avec une solution de benzoate potassique. Mais quand on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, il s'en dépose des cristaux qui ont tout à fait l'aspect de l'acide benzoïque, et qui ne renferment qu'une trace de glucyne; la masse se prend ensuite en gelée. Cette masse gélatineuse (qui paraît être le composé suivant), cède son liquide par la compression. *b. Benzoate biglucyque*, $\dddot{G}^2\ \overline{B}z^3$. Il ne se précipite pas immédiatement par voie de double décomposition; mais, au bout de quelques instants, il se dépose sous forme d'un précipité gélatineux, qui ne se dissout ni par la dilution ni par l'ébullition.

Le *benzoate yttrique*, $\dot{Y}\ \overline{B}z$, est insoluble dans l'eau. Produit par voie de double décomposition, il forme un précipité caséeux, qui ne se dissout ni par la dilution ni par l'ébullition. Cependant, selon *Berlin*, lorsqu'on prépare ce sel au moyen de la double décomposition, on n'obtient pas sur-le-champ de précipité : le sel ne se

dépose qu'après quelque temps, sous la forme d'une poudre blanche; il ne se produit pas de précipité dans des solutions très-étendues, mais le sel se sépare en grains arrondis quand on évapore la liqueur. Il paraît exiger 89 parties d'eau froide, et une quantité moindre d'eau bouillante, pour se dissoudre.

Les *benzoates zirconique*, $\dddot{Z}r\ \overline{B}z^3$, et *thorique*, $\dot{T}h\ \overline{B}z$, se précipitent sous la forme de masses demi-gélatineuses, qui ne se redissolvent pas quand on fait bouillir la liqueur.

Benzoate céreux, $\dot{C}e\ \overline{B}z$. Produit par voie de double décomposition, il se précipite, mais se redissout au commencement; et il ne se dépose sous la forme d'une masse caséeuse qu'après l'addition d'une plus grande quantité du corps précipitant. Lorsqu'on chauffe de l'acide benzoïque impur avec de l'hydrate céreux récemment précipité, il se produit une combinaison brune et insoluble avec la résine et une portion de l'acide; mais la solution contient un sel céreux plus pur, qui se dépose, par l'évaporation, sous la forme de cristaux grenus et blancs.

Benzoate manganeux, $\dot{M}n\ \overline{B}z$. Il cristallise en aiguilles transparentes, inaltérables à l'air, et il exige 20 parties d'eau froide pour se dissoudre. Il est peu soluble dans l'alcool.

Benzoate ferreux, $\dot{F}e\ \overline{B}z$. Il cristallise en aiguilles qui s'effleurissent et deviennent jaunes à l'air; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *benzoate ferrique*, $\dddot{F}e\ \overline{B}z^3$, forme des aiguilles cristallines jaunes, qui se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool; mais, dans l'un et l'autre cas, il reste un soussel insoluble. L'acide donne plusieurs soussels avec l'oxyde ferrique. Le *premier soussel* s'obtient en prenant une solution de chlorure ferrique mêlée avec la quantité d'alcali nécessaire pour la faire tourner au jaune, et en la précipitant par un benzoate alcalin neutre. Il se présente sous la forme d'une masse rougeâtre très-volumineuse, et insoluble dans la liqueur saline: mais lorsqu'on la soumet au lavage, elle change de couleur, devient plus rouge, et se décompose en un sel plus basique qui reste sur le filtre, et en un sursel qui est emporté par l'eau. Ces phénomènes se manifestent plus rapidement, si l'eau de lavage est chaude. Pour laver le sel, il faut employer d'abord une solution de sel ammoniac dans l'eau, et ensuite une solution du même sel dans l'alcool. Il est en partie dissous par le carbonate ammoniacal,

qu'il colore en rouge. Le *second soussel* se forme lorsqu'on mêle préalablement la solution du chlorure ferrique avec une quantité d'ammoniaque caustique suffisante pour qu'elle prenne une couleur rouge très-foncée, et qu'après un intervalle de quelques heures une partie de l'oxyde ferrique ait gagné le fond. On l'obtient aussi en faisant bouillir pendant quelque temps le mélange d'où le premier soussel s'est précipité. Ce sel n'est pas décomposé par le lavage. Comme il contient 25 pour cent d'oxyde ferrique, on pourrait exprimer sa composition par la formule $\dddot{F}e^2\,\overline{B}z^3 + 12\,\dot{H}$. Dans l'analyse des minéraux ferrifères, on emploie quelquefois les benzoates alcalins pour précipiter l'oxyde ferrique. D'après ce que j'ai dit plus haut sur les combinaisons de l'acide benzoïque avec les terres proprement dites, il est évident qu'on ne peut se fier aux résultats obtenus de cette manière, lorsque la liqueur contient une de ces terres.

Les *benzoates niccolique*, $\dot{N}i\,\overline{B}z$, et *cobaltique*, $\dot{C}o\,\overline{B}z$, sont solubles, et peuvent cristalliser; le premier est vert, l'autre rouge. Lorsqu'on fait bouillir leurs solutions avec les carbonates ou les hydrates de leurs bases, on obtient des soussels.

Benzoate plombique, $\dot{P}b\,\overline{B}z$. Produit par voie de double décomposition, il se précipite sous la forme d'une poudre blanche et cristalline. Il se dissout, à l'ébullition, dans l'acide acétique dilué; par le refroidissement, il se dépose de cette solution en écailles cristallines, brillantes, assez semblables à celles de l'acide. Il contient 1 atome ou 3,79 pour cent d'eau, qu'il perd à une température de + 100°. *Sel bibasique*, $\dot{P}b\,\overline{B}z + 2\,\dot{P}b = \dot{P}b^3\,\overline{B}z$. On l'obtient en précipitant une solution de benzoate potassique par de l'acétate plombique. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble, et ne contient pas d'eau combinée.

Les *benzoates stanneux*, $\dot{S}n\,\overline{B}z$, et *stannique*, $\ddot{S}n\,\overline{B}z^2$, sont des précipités blancs qu'on obtient par la double décomposition.

Benzoate bismuthique, $\dddot{B}i^3\,\overline{B}z^3$. Précipité blanc. D'après *Trommsdorff*, il se dissout à chaud dans un excès d'acide benzoïque; par le refroidissement, il cristallise en aiguilles qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, en laissant un léger résidu d'oxyde bismuthique.

Le *benzoate cuivrique*, $\dot{C}u\,\overline{B}z$, est soluble, et se précipite sous

la forme d'une masse bleuâtre qui tourne au vert par la dessiccation. D'après *Mitscherlich*, il est exempt d'eau. Par le secours de la chaleur, on peut le dissoudre dans l'acide acétique dilué; la solution le dépose sous la forme d'aiguilles en refroidissant. Il est insoluble dans l'alcool.

Benzoate mercureux, $\dot{H}g\,\overline{B}z$. Il se précipite sous la forme d'une masse blanche, caséeuse; quelquefois il est cristallin.

Il se dissout jusqu'à un certain degré dans l'acide benzoïque mêlé d'eau. Par une application modérée de la chaleur, on peut le sublimer. L'ammoniaque le convertit en une poudre noire, qui est, selon *Harff*, $= \dot{H}g\,\overline{B}z + NH^3$.

Le *sel mercurique*, $\dot{H}g\,Bz$, se produit lorsqu'on chauffe l'oxyde et l'acide avec de l'eau qui, par ce moyen, dissout une petite quantité de l'un et de l'autre; mais si l'oxyde prédomine, dès que l'acide commence à être saturé, il se forme, d'après *Trommsdorff*, une poudre blanche, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et sublimable en cristaux penniformes. L'ammoniaque le convertit en une poudre blanchâtre, qui est un soussel ammoniacal $= \dot{H}g\,\overline{B}z + \dot{H}g^2\,NH^3$.

Le *benzoate argentique*, $\dot{A}g\,\overline{B}z$, est un précipité blanc et caséeux qu'on obtient par la double décomposition. L'eau bouillante le dissout, la solution le dépose sous la forme d'écailles blanches en refroidissant. Il brunit au soleil. Il est exempt d'eau de cristallisation.

Les *benzoate aurique* et *platinique* s'obtiennent, dit-on, en prenant les oxydes précipités par la potasse, et les dissolvant, à l'ébullition, dans un mélange de l'acide avec de l'eau. Ils se présentent sous la forme de cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il est probable que ces sels sont des sels doubles. Le benzoate potassique ne donne pas de précipité dans les dissolutions d'or ou de platine.

Le *benzoate palladeux*, $\dot{P}d\,\overline{B}z$, est un précipité blanc qui se dissout au moyen d'une grande quantité d'eau.

Les *sels chromique* et *uranique* ne sont pas précipités par le benzoate potassique.

Transformations de l'acide benzoïque à l'aide des réactifs. a. Action des corps halogènes. Herzog a montré que l'acide ben-

zoïque, exposé à l'action du gaz chlore sec, aidée de l'influence de la lumière solaire, change une partie de ce gaz en acide chlorhydrique et absorbe l'autre, en formant une matière poisseuse rougeâtre. Le carbonate potassique en retire, avec effervescence, un acide, et laisse un corps résinoïde, chloré, doué d'une faible odeur de benjoin. Dans la solution alcaline, l'acide chlorhydrique précipite un acide qui ressemble à l'acide benzoïque, mais qui renferme du chlore. Il fond déjà à + 98°, se dissout, en quantité considérable, dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en cristaux semblables à ceux de l'acide benzoïque, et très-solubles dans l'alcool aussi bien que dans l'éther. Il forme, avec les bases, des sels particuliers, qui laissent, après la combustion, une combinaison de chlore.

Cette combinaison a été bien étudiée par *Stenhouse*, qui en détermina en même temps la composition quantitative. *Stenhouse* prépara cette combinaison, soit immédiatement par le gaz chlore, soit en traitant l'acide benzoïque par l'hypochlorite calcique et l'acide chlorhydrique. Ce nouveau composé ressemble parfaitement à l'acide benzoïque, tant par son aspect que par ses propriétés chimiques. Il est sublimable, et ne se précipite pas par le nitrate argentique, à moins d'avoir été préalablement saturé par une base : le précipité ressemble au benzoate argentique, à l'exception qu'il n'est pas aussi soluble dans l'eau bouillante.

Stenhouse trouva que des 5 équivalents d'hydrogène, 3 seulement peuvent être échangés contre du chlore, et qu'en outre cet échange est très-difficile et très-lent. Il suppose que cet échange a lieu successivement équivalent par équivalent, et qu'il se forme ainsi trois acides chlorobenzoïques différents. Mais la similitude du produit avec l'acide benzoïque intact ne permet pas facilement de saisir le moment où ce fractionnement a lieu dans les transformations de l'acide. Suivant *Stenhouse*, on a ainsi un acide *chlorobenzoïque* $= C^{14} H^{8} Cl^{2} O^{3}$, un acide *bichlorobenzoïque* $= C^{14} H^{6} Cl^{4} O^{3}$, et un acide *trichlorobenzoïque* $= C^{14} H^{4} Cl^{6} O^{3}$. Ces acides se ressemblent tous entre eux, et se rapprochent tellement de l'acide benzoïque non altéré, qu'on ne saurait les distinguer que par l'analyse.

Les chlorobenzoates ont peu de tendance à former des cristaux réguliers, et ils entrent en combinaison avec l'éther. On peut conclure de leur existence que l'acide benzoïque est un acide

copulé, dont le radical ne renferme que deux équivalents d'hydrogène; mais on ne saurait déterminer avec certitude le nombre des atomes de carbone appartenant au radical ou à la copule. Le petit nombre des atomes d'oxygène, dans l'acide, fait supposer que la copule ne renferme pas d'oxygène.

Le *brôme* réagit, selon *Herzog*, de la même manière que le chlore. Avant les expériences de *Herzog*, *Péligot* avait trouvé que le benzoate argentique, traité par le brôme, donne du brômure argentique et un acide soluble dans l'éther. Cet acide contient, outre 1 atome d'acide benzoïque, 1 équivalent de brôme et 1 atome d'oxygène (séparé de l'oxyde argentique). Il forme un sel argentique, soluble dans l'eau, et peut être considéré comme $= \dot{A}g + \dot{B}r + \overline{B}z$, c'est-à-dire, comme un acide copulé d'acide hypobromeux et d'acide benzoïque; mais on ne le connaît pas encore assez pour en émettre la composition rationnelle. Mais comme l'acide benzoïque a de la tendance à servir de copule à des acides inorganiques, en perdant 1 équivalent d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, on pourrait supposer l'acide examiné par *Péligot* $= \dot{H}\dot{B}r + C^{14}H^{8}O^{3}$, qui, en ajoutant la copule de l'eau basique, peut être regardé comme renfermant de l'acide benzoïque non altéré. — Le chlore ne forme pas de combinaison analogue avec le benzoate argentique.

b. Action des acides. 1. L'*acide sulfurique* ne décompose pas l'acide benzoïque à la température ordinaire; il s'y dissout, et l'eau l'en sépare de nouveau. Cependant une partie se combine avec l'acide sulfurique, et cette combinaison augmente par un contact prolongé. Le meilleur moyen d'obtenir cette combinaison (qui est de l'acide sulfurique copulé avec les éléments de l'acide benzoïque) consiste à mêler ensemble de l'acide benzoïque sublimé et de l'acide sulfurique anhydre. Cette combinaison fut découverte par *Mitscherlich*, qui lui donna le nom d'acide *benzosulfurique*.

Pour l'obtenir, on mêle de l'acide benzoïque, par petites portions, avec la moitié de son poids d'acide sulfurique anhydre; la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur. Dès que la masse est refroidie, on ajoute une plus grande quantité d'acide benzoïque, de manière qu'il y en ait à la fin plus que l'acide sulfurique n'en peut dissoudre. Il se produit une masse épaisse, transparente, d'où l'eau sépare l'excès d'acide benzoïque.

En neutralisant l'acide étendu d'eau par du carbonate barytique, on obtient un sel neutre soluble dans l'eau; tandis que l'acide sulfurique hydraté, dont on ne peut entièrement délivrer l'acide sulfurique anhydre, produit de son côté une grande quantité de sulfate barytique. On filtre la liqueur, et, après l'avoir concentrée par l'évaporation au moyen de la chaleur, on la mêle, tandis qu'elle est encore chaude, avec la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser complétement la moitié de la baryte dissoute; puis on la laisse refroidir. Pendant le refroidissement, elle dépose un sursel barytique cristallisé, assez peu soluble dans l'eau, et facile à obtenir pur au moyen d'une nouvelle cristallisation. En dissolvant le sel barytique purifié de cette manière, précipitant la solution le plus exactement possible par de l'acide sulfurique, filtrant et évaporant, on obtient l'acide benzosulfurique. On l'évapore jusqu'à ce qu'il ait atteint le degré de concentration requis pour supporter une température de + 150° sans bouillir; après quoi il se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline qui, dans l'air humide, attire insensiblement de l'eau et s'humecte, mais abandonne de nouveau l'eau absorbée lorsqu'on la transporte dans de l'air sec; alors elle se dessèche en une masse solide, cristalline. Cet acide supporte une température supérieure à + 150°, sans subir de décomposition; on ne connaît pas le degré de température auquel il commence à se décomposer. Il surpasse en affinité la plupart des acides végétaux, et il donne un précipité de benzosulfate barytique acide, avec les solutions du chlorure et du nitrate barytiques.

Quant à la composition de cet acide, les avis sont partagés. Suivant *Mitscherlich*, il se compose de 2 atomes d'acide sulfurique unis à 1 atome d'acide benzoïque non altéré. Par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide benzoïque hydraté, 1 atome d'acide sulfurique s'unit à l'eau de l'acide benzoïque pour former $\dot{H}\dddot{S}$, tandis qu'un autre atome se porte sur l'acide benzoïque ainsi déshydraté pour former le composé $\overline{Bz}\dddot{S}$, qui lui-même reste en combinaison avec l'acide sulfurique anhydre, en produisant $\dot{H}\dddot{S} + \overline{Bz}\dddot{S}$. En saturant les 2 atomes d'acide sulfurique par une base, on a 2 atomes de sulfate, où 1 atome d'acide benzoïque entre comme copule. Mais *Fehling* montra plus tard, par des analyses exactes, que les benzoates barytique, plombique et ar-

gentique neutres, dans lesquels les 2 atomes d'acide sulfurique sont saturés, renferment, après leur dessiccation complète, 1 atome d'eau de moins, et que par conséquent ils ne satisfont pas à la théorie de *Mitscherlich*; tandis que cette théorie s'accorde très-bien avec l'analyse des sursels, dans lesquels un atome seulement de l'acide sulfurique se trouve saturé, pendant que l'autre atome retient encore un 1 atome d'eau comme base. Il devient par là évident que la composition de l'acide benzoïque se modifie dès que ce dernier se copule avec l'acide sulfurique. S'appuyant sur les doctrines de *Liebig*, *Fehling* supposa que ce changement de composition porte sur l'acide benzoïque aussi bien que sur l'acide sulfurique, et qu'il consiste en ce que l'acide benzoïque perd 2 atomes d'hydrogène, et que l'acide sulfurique perd 1 atome d'oxygène pour 2 atomes d'acide. L'acide benzoïque donnerait ainsi naissance à $C^{14} H^{8} O^{3}$, et 2 atomes d'acide sulfurique, à 1 atome d'acide dithionique $= \dddot{S}$; l'acide benzosulfurique serait donc un acide dithionique copulé $= C^{14} H^{8} O^{3} + \dddot{S}$. A l'appui de cette composition, *Fehling* allègue qu'en faisant fondre un mélange de benzosulfate potassique et de potasse hydratée à une température capable de détruire la composition de la copule sans réduire le dithionate en sulfure potassique, on voit ce dernier sel se décomposer, à la façon ordinaire, en sulfate et sulfite potassiques, de manière que, par la dissolution de la masse dans l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfureux. Cette théorie parut ainsi parfaitement rendre compte de la composition de l'acide benzosulfurique : cependant il n'en est pas ainsi.

Quant à l'argument emprunté à la fusion du sel potassique avec la potasse hydratée, *Liebig* a en effet essayé de le corroborer, en rappelant que l'acide sulfovinique, formé de 2 atomes d'acide sulfurique et de 1 atome d'éther, ne détermine pas, par le même traitement, la formation de l'acide sulfureux. Mais *Magnus* a montré qu'on obtient de l'acide sulfureux avec l'éthionate et l'iséthionate potassiques, bien que la présence de l'acide dithionique ne puisse être soupçonnée ni dans l'un ni dans l'autre. La présence ou la non présence de l'acide sulfureux ne décide donc pas la question. Il résulte, au contraire, de l'analyse, que les sels neutres renferment, sur 14 atomes de carbone (c'est-à-dire sur 1 atome

d'acide benzoïque), 2 atomes de base et 2 atomes de soufre. Or, si l'acide qui s'y trouve était de l'acide dithionique, il ne pourrait, sur 2 atomes de soufre, saturer que 1 atome de base; le second atome de base ne devrait être saturé que par la copule, qui elle-même serait un acide. Sans doute ceci n'est pas impossible; mais nous ferons observer que l'acide benzosulfurique est un acide où 2 atomes d'acide sulfurique sont unis à 1 atome de copule $= C^{14} H^{8} O^{2}$, provenant de ce que, pendant le contact de 2 atomes d'acide sulfurique anhydre avec 1 atome d'acide benzoïque, un des atomes de l'acide sulfurique s'approprie l'eau basique de l'acide benzoïque, tandis que le second atome s'unit à 1 atome d'eau formée aux dépens des éléments de l'acide benzoïque. On a ainsi un acide composé de $2 \dot{H} \dddot{S} + C^{14} H^{8} O^{2}$; en y remplaçant l'un des atomes d'eau par une base, on a un sursel, et un soussel quand on y remplace l'un des atomes. Cette théorie explique d'une manière très-simple la formation de l'acide copulé, ainsi que sa capacité de saturation. En ajoutant que l'acide benzoïque forme avec l'acide nitrique un acide copulé, dont la copule est évidemment $= C^{14} H^{8} O^{2}$, on peut considérer comme satisfaisante cette dernière théorie sur la composition rationnelle de l'acide benzosulfurique. L'acide benzosulfurique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	45,663
Hydrogène.....	8	2,168
Oxygène.....	2	8,684
Acide sulfurique.....	2	43,485

Poids atomique : = 2303,10. Formule de l'acide hydraté, dépouillé de son eau de cristallisation : $= 2 \dot{H} \dddot{S} + C^{14} H^{8} O^{2}$; poids atomique, 2528,06 : il contient 8,899 pour cent d'eau.

Benzosulfates. Ces sels ont, par l'addition d'un acide libre, une grande tendance à se convertir en sursels, qui, une fois formés, ont besoin de l'influence de la chaleur pour former des sels neutres par leur saturation, à l'aide de carbonates insolubles. Ils sont, du reste, très-stables, et supportent + 200° sans se décomposer; on peut les faire bouillir longtemps avec l'hydrate barytique, sans qu'il se forme du sulfate barytique. En exprimant par R le radical

de la base, on peut représenter les sels neutres par $2\dot{R}\dddot{S} + C^{14}H^{8}O^{2}$, et les sursels par $\dot{R}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + C^{14}H^{8}O^{2}$.

Benzosulfate potassique. Par l'évaporation spontanée dans de l'air sec, il se prend en beaux cristaux qui se liquéfient dans une atmosphère humide. Le sursel forme aisément des cristaux très-réguliers, qui s'effleurissent dans de l'air sec.

Les *sels sodiques* cristallisent l'un et l'autre.

Le *sel barytique neutre* cristallise moins régulièrement, et il est très-soluble dans l'eau ; il contient de l'eau de cristallisation, qu'il perd à une température de + 100°. Le *sursel barytique* cristallise facilement, exige 20 parties d'eau pour se dissoudre, et contient 9,6 pour cent ou 3 atomes d'eau de cristallisation. L'un et l'autre sel barytique peuvent servir à préparer d'autres benzosulfates neutres ou acides, en précipitant exactement leur solution aqueuse par le sulfate de la base qu'on veut combiner avec l'acide benzosulfurique.

Les *bibenzosulfates magnésique, ferreux, cobaltique* et *zincique*, forment des cristaux réguliers.

Benzosulfate plombique. Le sel neutre est assez peu soluble dans l'eau froide, et se prend, par une évaporation lente, en cristaux déliés, dont les rayons partent d'un centre commun. Il renferme 4 atomes ou 8,08 pour cent d'eau. Il est tellement soluble dans l'eau bouillante, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement.

Le *bibenzosulfate cuivrique* forme des cristaux bleu-vert.

Le *benzosulfate argentique*, préparé par la dissolution du carbonate argentique dans l'acide benzosulfurique, est très-soluble, et donne, dans le dessiccateur, de petits cristaux jaunâtres, contenant 2 atomes ou 4,2 pour cent d'eau.

2. *Action de l'acide nitrique.* L'acide benzoïque se dissout dans de l'acide nitrique bouillant de 1,22 densité ; ce qui se dépose, par le refroidissement, passe pour de l'acide peu altéré. Quand on fait, au contraire, bouillir l'acide benzoïque avec de l'acide nitrique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz oxyde nitrique, il se forme un acide copulé, l'*acide benzonitrique.* Cependant l'acide benzoïque n'éprouve qu'une faible altération par l'acide nitrique, qui n'a pas même besoin d'être complétement décomposé ; il se peut même que l'acide benzoïque se dis-

solve simplement dans l'acide nitrique chaud, et se dépose par le refroidissement. L'acide benzonitrique fut d'abord entrevu par *Dumas*, qui l'obtint en traitant l'acide cinnamique par l'acide nitrique; mais il le prit pour de l'acide benzoïque. Il fut ensuite examiné par *Plantamour*, qui lui trouva une composition différente de celle de l'acide benzoïque, sans cependant y découvrir du nitrogène. Enfin *Mulder* détermina la nature et la composition de cet acide, et lui donna le nom d'*acide benzonitriquè*.

On fait bouillir l'acide benzoïque avec de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de dégagement de gaz oxyde nitrique. La liqueur devient d'abord rouge, puis incolore. Par le refroidissement, le nouvel acide se sépare en cristaux qu'on fait cristalliser à différentes reprises, en les dissolvant dans l'eau bouillante. L'acide se dépose, par le refroidissement, en aiguilles fines, fasciculées, peu solubles dans l'eau froide, et très-solubles dans l'eau bouillante. Un excès de cet acide se fond, dans l'eau bouillante, en une matière oléagineuse, qui se solidifie par le refroidissement.

L'acide cristallisé ne perd rien de son poids à + 100°; il fond à + 127°, et commence, déjà au-dessous de cette température, à se sublimer. S'il est pur, on peut le sublimer sans résidu. L'acide sublimé forme des cristaux déliés. Sa vapeur a une odeur suffocante, et excite la toux. Il exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 10 parties d'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. On peut le sublimer sans altération dans le gaz chlore. Les acides nitrique et chlorhydrique le dissolvent par l'ébullition, et il se dépose intact dans ces liqueurs. L'acide sulfurique concentré le dissout également. A une douce température, il commence à s'en sublimer. A une chaleur plus forte, la liqueur devient rouge sans dégagement de gaz. Lorsque l'application de la chaleur a duré quelque temps, l'acide se précipite intact, sous forme de flocons gris, par la dilution de la liqueur, qui reste cependant rouge. Saturé par le carbonate barytique, il brunit, et donne, par l'évaporation, des cristaux grenus d'un corps nouveau, non examiné.

Mulder trouva l'acide cristallisé composé de $C^{14} H^{10} N^2 O^8$, et le sel argentique $= \dot{A}g + C^{14} H^8 N^2 O^7$. En comparant ces formules entre elles, on trouve que la première renferme 2 atomes d'hy-

drogène et 1 atome d'oxygène de plus que la seconde, et que, dans le sel argentique, $\dot{H}$ est remplacé par 1 atome d'oxyde argentique. De là, la formule du sel cristallisé : $\dot{H} + C^{14} H^{8} N^{2} O^{7}$.

Les nitrobenzoates détonent fortement par la chaleur; ce qui prouve qu'ils sont composés d'un nitrate et d'un corps combustible. En ôtant donc à la formule du sel argentique 1 atome de nitrate argentique $\dot{A}g \dddot{N}$, on a pour reste $C^{14} H^{8} O^{2}$, qui est le corps dont la destruction aux dépens du nitrate cause la détonation. Nous pouvons conclure de là, avec quelque certitude, que l'acide nitrobenzoïque a pour formule : $\dot{H} \dddot{N} + C^{14} H^{3} O^{3}$. Cependant *Mulder* se demande si l'acide en question ne pourrait pas être de l'acide nitreux, et si la copule ne contiendrait pas 4 atomes d'oxygène. Ceci ne paraît pas probable, d'abord parce qu'il est difficile d'admettre que la copule renferme plus d'atomes d'oxygène que l'acide, et qu'ensuite, d'après ce que nous avons vu, la copule $C^{14} H^{8} O^{2}$ peut se trouver aussi dans l'acide benzosulfurique.

L'acide benzonitrique anhydre, tel qu'il est en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	53,205
Hydrogène.....	8	2,525
Oxygène.....	2	10,116
Acide nitrique.....	1	34,154

Poids atomique : 1976,66. L'acide hydraté cristallin est $= \dot{H} \dddot{N} + C^{14} H^{8} O^{2}$; il a pour poids atomique 2089,14, et renferme 5,38 pour cent d'eau.

Benzonitrates. L'acide benzonitrique est un acide puissant, qui forme, avec les bases, des sels en général solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés à l'état sec, ils détonent. Distillés à une douce chaleur, ils donnent de la nitrobenzide, formée d'un oxyde organique et d'acide nitreux, dont nous parlerons plus loin, à propos de la distillation sèche des benzoates.

Le *benzonitrate potassique* est très-soluble, et cristallise en fines aiguilles ; il se gonfle par la chaleur, de manière à présenter des arborescences, et donne abondamment de la nitrobenzide.

Le *benzonitrate sodique* cristallise difficilement en grains, et est déliquescent à l'air.

Le *benzonitrate ammonique* devient acide par l'évaporation, et cristallise en aiguilles blanches, sublimables, qui, à une forte chaleur, donnent de la nitrobenzoïde. Le sel se compose de $\dot{N}H^4\,C^{14}\,H^8\,O^2\,\dddot{N} + \dot{H}\,C^{14}\,H^8\,O^2\,\dddot{N}$. On obtient le même sel en faisant absorber à l'acide hydraté du gaz ammoniac sec.

Benzonitrate barytique. Il cristallise en aiguilles brillantes, contenant 4 atomes d'eau, qui s'en vont à + 100°.

Benzonitrate strontique. Il forme des cristaux pennés, sans éclat, qui renferment 5 atomes d'eau, dont 2 atomes s'en vont à + 100°, et les autres à + 130°.

Benzonitrate calcique. Il cristallise en aiguilles déliées, ayant peu d'éclat, et contenant deux atomes d'eau, dont l'un s'en va à + 130°, et l'autre à + 190°.

Benzonitrate zincique. Il cristallise en lames contenant 5 atomes d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 130°. Préparé par voie de double décomposition, il forme un soussel gélatineux.

Benzonitrate manganeux. Il cristallise avec 4 atomes d'eau, dont 2 s'en vont à + 70°, et les deux autres à + 115°.

Benzonitrate plombique. Obtenu par voie de double décomposition, il forme un précipité qui, lavé ou simplement exprimé, contient un tel excès de base, qu'on pourrait considérer le sel comme composé de 1 atome d'oxyde plombique et de 5 atomes de sel neutre. La solution bouillante, pas trop concentrée, de l'acide benzonitrique, étant traitée par l'acétate plombique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, donne du sel neutre en cristaux minces. Ce sel est anhydre.

Le *benzonitrate cuivrique* est un précipité bleu, pulvérulent, qui contient 1 atome d'eau.

Benzonitrate argentique. Il est peu soluble dans l'eau, et cristallise en paillettes d'où il se sublime, à + 100°, un peu d'acide, pendant que le sel devient grisâtre. Chauffé dans un vase distillatoire jusqu'à + 200°, il donne beaucoup de nitrobenzide, que l'on peut facilement purifier par la distillation avec un peu de carbonate calcique. Le sel est anhydre.

Par *l'action de l'acide sulfurique sur l'acide benzonitrique*, il se

produit un nouvel acide, qui a reçu le nom d'acide *benzimique*. Cet acide a été découvert par *Zinin*, et s'obtient de la manière suivante. On dissout l'acide benzonitrique dans l'alcool; on sature la solution d'abord par du gaz ammoniac, ensuite par du gaz sulfide hydrique, et on la fait bouillir. La liqueur prend par là une couleur vert-olive, qui passe ensuite au jaune, pendant qu'il se précipite du soufre. On sépare ce soufre, et on distille le liquide: il passe de l'alcool et du sulfure ammonique. On sature le produit de la distillation par du sulfide hydrique, et on le reverse dans la cornue; puis on répète la distillation. Cette opération peut être répétée plusieurs fois avant que la transformation de l'acide benzonitrique soit achevée. Dès qu'on voit que le liquide reversé et saturé par le sulfide hydrique ne sépare plus de soufre par la distillation, on est sûr que la transformation a eu lieu. On mêle ensuite le liquide de la cornue avec de l'eau, on le fait bouillir pour éliminer le sulfide hydrique et l'alcool, et on l'évapore, dans une capsule, jusqu'à consistance sirupeuse. Il renferme alors une solution de benzimate ammonique, que l'on décompose par un excès d'acide acétique; par suite de la séparation de l'acide benzimique, la masse se solidifie en une bouillie jaune, que l'on exprime et qu'on laisse égoutter. On dissout la partie exprimée dans de l'eau bouillante, on traite la solution par du charbon animal pour la décolorer, et on la filtre bouillante: par le refroidissement, elle dépose un amas de petites aiguilles incolores, mamelonnées.

L'acide benzimique forme de très-petits cristaux: il est inodore; sa saveur est sucrée, et en même temps un peu aigrelette. Par la chaleur, il fond en un liquide clair, incolore. A une chaleur plus forte, il se sublime en partie sans altération, tandis qu'une autre partie se décompose en laissant du charbon. Il est peu soluble dans l'eau froide; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, et mieux encore dans l'alcool et dans l'éther. Dans toutes ces dissolutions il a de la tendance à absorber l'oxygène de l'air, en se changeant en une masse brune, résineuse. C'est un acide assez fort; il rougit la teinture de tournesol et chasse l'acide carbonique. Il se compose de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	65,664
Hydrogène.....	12	4,675
Nitrogène.....	2	10,930
Oxygène.....	3	18,731

Poids atomique : = 1601,62. L'acide cristallisé est = $\dot{H} + C^{14} H^{12} N^2 O^3$; il a pour poids atomique 1714,10, et renferme 6,562 pour cent d'eau, que l'on enlève, dans les sels neutres, par des bases. La composition a été déterminée par des combustions tant de l'acide cristallisé que du sel argentique. En essayant d'appliquer la formule empirique à l'établissement d'une théorie rationnelle, on trouve qu'en ôtant $C^{14} H^{10} O^3$, c'est-à-dire 1 atome d'acide benzoïque, il reste $\ddot{N} H$, ou de l'imide. C'est cette manière de voir qui a fait provisoirement adopter le nom d'acide benzimique. Cependant elle n'est probablement pas exacte, parce que, dans de pareils composés, il manque aussi 1 atome d'oxygène dans l'acide, et l'imide est, en outre, uni à 1 atome d'acide non altéré, qui est l'acide véritable. Nous avons rappelé cette théorie uniquement comme un moyen d'aider la mémoire. Il est d'autant plus probable que l'acide benzoïque n'y entre pas comme élément constitutif, qu'on ne peut l'en retirer par des réactifs. Le nom d'acide benzamique, donné par *Zinin*, fait donc supposer une composition inexacte, savoir : $\dot{H} \overline{B}z + \ddot{N} H^2 C^{14} H^{10} O^2$. Cependant une semblable combinaison peut exister, et on pourra la découvrir un jour.

Quant à la formation de l'acide benzimique au moyen de $\dot{H} \dddot{N} + C^{14} H^8 O^2$, elle est très-simple. En effet, $\dddot{N}$ est décomposé par 6 atomes de sulfide hydrique, dont 5 atomes produisent de l'eau avec l'oxygène de l'acide, tandis que le sixième atome porte son hydrogène sur le nitrogène pour former $\ddot{N} H$, et 6 atomes de soufre se précipitent. L'eau basique de l'acide nitrique s'unit à $C^{14} H^8 O^2$ pour former $C^{14} H^{10} O^3$, qui fixe $\ddot{N} H$, et se combine ensuite avec de l'oxyde ammonique pour donner naissance à du benzimate ammonique.

Benzimates. L'acide benzimique forme, avec les alcalis et les terres, des sels très-solubles, qui ne cristallisent point. Il se com-

bine en trois proportions avec l'*oxyde plombique :* l'un des composés est pulvérulent et presque insoluble ; le second est très-peu soluble, et peut être obtenu cristallisé en aiguilles ; et le troisième est très-soluble, et cristallise en lamelles brillantes. En se combinant avec l'*oxyde cuivrique*, l'acide benzimique forme un précipité vert malachite, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Avec l'*oxyde argentique*, il donne un composé insoluble, caséiforme, qui ne tarde pas à se ramasser en une poudre cristalline. Ce composé brunit dans l'eau bouillante, sans se dissoudre. Par la chaleur, il fond, se gonfle, et donne une vapeur irritante, en abandonnant un charbon très-volumineux qui brûle facilement en laissant de l'argent métallique.

Transformations de l'acide benzimique. J'ai déjà dit que l'oxygène de l'air change l'acide benzimique en un corps résinoïde. Quand on fait arriver du gaz chlore dans une dissolution de cet acide, celui-ci éprouve une transformation analogue : il se forme une matière résineuse électro-négative, d'un rouge violet foncé. L'acide sulfurique le dissout sans coloration, et l'eau l'en précipite. L'acide nitrique étendu n'y exerce qu'une faible action, tandis que l'acide fumant le dissout avec une coloration rouge de sang, qui jaunit par l'ébullition. Cette liqueur jaune acide ne donne de précipité ni avec l'eau ni avec l'ammoniac. L'acide benzimique, saturé d'ammoniaque, précipite les sels plombiques en jaune d'ocre, les sels cuivriques en vert, et le nitrate argentique en rouge brun.

c. Action de la chaleur. Nous parlerons des produits de transformation de l'acide benzoïque, à propos de la distillation sèche.

Oxyde benzoïque. L'acide benzoïque peut perdre 1 atome d'oxygène en se réduisant à un degré d'oxydation inférieur. Naturellement c'est, dans ce cas, l'acide inconnu, renfermé dans l'acide benzoïque et uni à une copule également inconnue, qui est par là réduit, pendant que la copule reste en combinaison avec l'oxyde récemment formé. Il serait donc inexact de donner à cet oxyde le nom d'*oxyde benzoylique*, parce que nous ne connaissons pas de radical qu'on pourrait appeler *benzoyl*. Nous devons conséquemment garder pour l'oxyde le nom empirique de l'acide, en l'appelant *oxyde benzoïque*. Cet oxyde fut découvert par *Fehling*, pendant la distillation sèche du benzoate cuivrique. *Stenhouse* en a déterminé la nature et la composition exactes.

Pendant la distillation sèche du benzoate cuivrique, il se dégage une quantité considérable d'un corps oléagineux, qui, après le refroidissement du récipient, se prend en une bouillie cristalline qui est un mélange d'acide benzoïque, d'oxyde benzoïque, et d'une huile pesante qui, par son aspect et son odeur, ressemble à la benzone, produit de décomposition de l'acide benzoïque à une température élevée. Placée sur du papier brouillard, la bouillie cristalline lui cède la plus grande partie du corps oléagineux, surtout quand on presse la masse doucement entre des doubles de papier. On mêle ensuite la partie cristallisée avec une solution chaude de carbonate sodique en excès, et on agite le mélange : l'acide benzoïque se dissout en laissant l'oxyde, qui ne forme pas tout à fait la moitié de la masse cristalline. On décante la solution, et on lave l'oxyde bien à l'eau ; on le dissout ensuite dans l'alcool ou dans l'éther, et on le fait cristalliser par évaporation spontanée.

L'oxyde benzoïque cristallise le plus régulièrement dans l'éther ; les cristaux sont des prismes assez gros, quadrilatères, rhomboïdaux. Ils sont durs, fragiles, et craquent sous les dents comme du sucre. Ils ont une faible odeur de géranium, qui, par l'application de la chaleur, se rapproche de celle du citron. Ils fondent à + 70°.

L'oxyde benzoïque se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	80,032
Hydrogène.....	10	4,749
Oxygène.....	2	15,219

Poids atomique : 1314,08. Formule : $C^{14} H^{10} O^{2}$. Il contient 1 atome d'oxygène de moins que l'acide benzoïque.

Transformations de l'oxyde benzoïque. a. Action du chlore. Quand on fait fondre l'oxyde benzoïque dans un courant de gaz chlore sec, ce dernier est absorbé, et il se dégage du gaz acide chlorhydrique. Cette action est cependant très-lente. *Stenhouse* continua l'opération pendant six jours avant que la transformation devînt sensible. La matière devient demi-liquide, et se solidifie à 0°. Son odeur est alors forte et piquante, mêlée de l'odeur du chlore : celui-ci peut être expulsé à une douce chaleur. Exprimée doucement entre des doubles de papier brouillard, elle cède un corps

oléagineux, tandis qu'il reste une masse solide qui se dissout facilement dans l'éther anhydre, et se dépose en cristaux aplatis, brillants, d'une faible odeur, assez agréable, rappelant celle du chlorure oxalique = $\text{Ꞓ}\,\text{Ꞓl}^3$. Ces cristaux fondent à + 87°, et sont sublimables en prismes irisés, aplatis, quadrilatères. Leur analyse n'a pas donné des résultats concordants : le chlore n'y remplace qu'un demi-équivalent d'hydrogène. On pourrait supposer que dans une moitié il y a échange de 1 équivalent d'hydrogène contre du chlore, et dans l'autre, combinaison chimique; mais la formation simultanée d'un corps oléagineux rend cette explication très-peu probable, parce qu'il n'appartient pas à une substitution plus élevée. Il paraît avoir été la cause de l'odeur pénétrante. Le produit dont le papier s'est imprégné, après avoir été enlevé par l'éther, fut reconnu pour une solution de la partie cristallisée dans le corps oléagineux. La matière cristallisée, étant traitée par une solution alcoolique d'hydrate potassique, se dissout, et la solution prend, par la chaleur, une couleur noire foncée. Elle renferme du benzoate potassique, du chlore potassique, un peu de benzoate éthylique, et une matière colorante foncée qui se précipite, à l'aide de l'acide chlorhydrique, sous forme d'un corps ayant l'odeur de la créosote. Ce corps oléagineux, odorant, donne, avec la potasse, du benzoate potassique, du chlorure potassique, et une substance résineuse.

b. Action de l'hydrate potassique. L'oxyde benzoïque, étant bouilli avec une forte lessive de potasse, se dissout peu à peu avec dégagement de gaz hydrogène; il se change, aux dépens de l'eau, en acide benzoïque, qui se combine avec la potasse. Cet effet a lieu presque instantanément par la fusion avec l'hydrate potassique cristallisé.

Benzamide. Ce composé, formé d'amide $\text{Ꞓ}\,\text{H}^2$, et d'oxyde benzoïque, fut découvert et analysé, en 1832, par *Woehler* et *Liebig*. On l'obtient en traitant le biacichloride benzoïque (dont il sera question plus bas), jusqu'à saturation, par le gaz ammoniac sec : il se produit du sel ammoniac et de la benzamide. La préparation s'effectue en faisant passer du gaz ammoniac bien sec sur du biacichloride. Le gaz est d'abord absorbé avec une grande violence, en même temps que la masse s'échauffe; mais elle se recouvre peu à peu des nouveaux produits qui se forment, et qui s'opposent à l'action ultérieure du chlore; de manière qu'il faut la

retirer de temps à autre, la broyer, et l'exposer de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Lorsque l'absorption du gaz ammoniac a cessé, on traite la matière par l'eau froide, qui dissout le sel ammoniac et laisse la benzamide; on dissout ensuite celle-ci dans l'eau bouillante, et on la fait cristalliser par le refroidissement. Dans la préparation de la benzamide, il est nécessaire que le gaz ammoniac soit parfaitement anhydre, parce qu'autrement il se produirait du benzoate ammonique en présence de l'eau; de plus, que tout le biacichloride soit complétement saturé de gaz ammoniac, parce que la partie qui reste intacte décompose une quantité correspondante de benzamide, quand on la dissout dans l'eau. Quelquefois il se forme, en même temps que la benzamide, une petite quantité d'un corps oléagineux aromatique; ce dernier communique à la benzamide la propriété de fondre par l'ébullition avec l'eau, avant de se dissoudre; et, par le refroidissement de la liqueur, de se séparer en gouttelettes qui se solidifient peu à peu. On ne connaît pas encore bien les circonstances d'où ces phénomènes dépendent.

En exposant le biacicyanure benzoïque (dont il sera plus amplement question plus bas) à un courant de gaz ammoniac sec, on obtient également de la benzamide; il se produit du cyanure ammonique qui se sublime à une température que supporte parfaitement la benzamide, de manière que celle-ci reste seule.

Dans ce cas, ainsi qu'en épuisant le sel ammoniac par l'eau, on obtient le composé en question, sous forme d'une poudre blanche. Par la dissolution dans l'eau bouillante, on l'obtient dans des états différents. Si la solution est très-concentrée, toute la masse se prend, par un refroidissement lent, en un amas d'aiguilles fines, capillaires, qui, au bout de quelques jours, souvent de quelques heures, offrent un phénomène de dimorphie fort intéressant: il se forme, dans la masse, des cavités au centre desquelles se montrent quelques cristaux bien nets; et peu à peu toute la masse se transforme en cristaux gros et réguliers. Au reste, la cristallisation la plus ordinaire de la benzamide est analogue à celle du chlorate potassique; elle donne des lamelles nacrées, inaltérables. La forme cristalline est un prisme droit rhomboïdal; l'une des faces a les arêtes tronquées, et terminées par des sommets aigus. Par l'agrandissement de cette face secondaire, les cristaux prennent l'aspect de tables rectangulaires à quatre faces et à arêtes

aiguës. Ils sont translucides, d'un éclat nacré, et se comportent avec l'eau comme une matière grasse. A + 115°, la benzamide fond en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en grosses lames cristallines. On peut la distiller sans altération; sa vapeur a une odeur d'amandes amères; elle est très-inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse. La benzamide est si peu soluble dans l'eau froide, que celle-ci reste à peu près insipide, et elle ne se décompose nullement par l'ébullition. Elle est très-soluble dans l'alcool, ainsi que dans l'éther bouillant : dans ce dernier, on l'obtient très-régulièrement cristallisée. Les acides étendus ou les alcalis ne l'attaquent pas sensiblement; plus concentrés, ils la décomposent, comme les amides, en acide benzoïque et en ammoniaque.

La benzamide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	69,459
Hydrogène.....	14	5,770
Nitrogène.....	2	11,562
Oxygène.....	2	13,209

Poids atomique : 1514,1 = $NH^3 + C^{14}H^{10}O^2$. La formation de la benzamide avec le biacichlorure benzoïque s'effectue de la manière suivante : Le biacichlorure se compose de $2C^{14}H^{10}O^2 + C^{14}H^{10}Cl^3$; ces 3 équivalents de chlore se combinent avec 3 équivalents d'ammonium, provenant de 6 équivalents d'ammoniaque : trois de ces équivalents perdent chacun un équivalent d'hydrogène, pour convertir les trois autres en ammonium, en donnant en même temps naissance à 3 équivalents d'amide. Il se développe ainsi : $C^{14}H^{10}$, composé qui prend à 2 atomes d'acide benzoïque, 2 atomes d'oxygène, pour se changer en oxyde benzoïque, pendant que les 2 atomes d'acide benzoïque passent eux-mêmes à l'état d'oxyde benzoïque. Il se produit par là 3 atomes d'oxyde benzoïque, qui restent en combinaison avec 3 atomes d'amide. Le résultat final est donc que 1 atome de biacichlorure benzoïque et 6 équivalents d'ammoniaque donnent naissance à 3 atomes de benzamide et 3 équivalents de sel ammoniac, ou chlorure ammonique.

On ne connaît pas encore de combinaison de benzamide avec l'acide benzoïque.

Transformations de la benzamide. Outre la transformation déjà connue de la benzamide en acide benzoïque et en ammoniaque, *Liebig* et *Woehler* en ont trouvé encore un autre mode. Quand on chauffe la benzamide dans un grand excès de baryte caustique anhydre, la masse entre en fusion incomplète; il se dégage de l'ammoniaque, et un corps oléagineux, incolore, passe à la distillation. Ce même corps se produit sans qu'il se développe de l'ammoniaque, quand on chauffe la benzamide avec du potassium qui paraît se changer complétement en cyanure potassique. Enfin, on obtient le même corps, quoiqu'en quantité beaucoup moindre, quand on fait passer la vapeur de benzamide par un tuyau de verre étroit, incandescent : la plus grande partie de la benzamide passe intacte. Ce corps oléagineux a les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur douce, aromatique, et d'une saveur légèrement sucrée. Il brûle avec une flamme éclairante, et n'est pas altéré par les acides ou alcalis concentrés; le potassium peut y être fondu sans entraîner de changement. Sa composition paraît donc être très-simple.

Composés dans lesquels l'oxygène de l'acide benzoïque est remplacé, en partie ou en totalité, par d'autres éléments, particulièrement par des corps halogènes. Ces composés, en général très-remarquables, ont été la plupart découverts par *Liebig* et *Woehler;* ils ne se forment pas directement à l'aide de l'acide benzoïque : on les prépare avec une huile volatile (huile d'amandes amères), formée de $C^{14} H^{12} O^2$, c'est-à-dire, renfermant un équivalent d'hydrogène de plus que l'oxyde benzoïque. Ils entrent, à proprement parler, dans le chapitre des transformations de cette huile volatile au moyen des réactifs; mais quant à leur théorie, ils se rattachent bien plus convenablement à l'histoire de l'acide benzoïque.

Chlorure benzoïlique (*Benzos-biacichloride*) $= 2\,\overline{B}z + C^{14} H^{10} Cl^2$ (1). L'huile d'amandes amères, exposée à l'action du

(1) La dénomination de *chlorure benzoïlique* repose sur l'hypothèse de *Liebig* et *Woehler*, d'après laquelle l'acide benzoïque se compose de 1 atome d'oxygène et d'un radical composé $= C^{14} H^{10} O^2$, appelé *benzoyl*. Avec un équivalent d'hydrogène, ce radical donne l'hydrure de benzoyl (huile d'amandes amères); avec 1 équivalent de soufre, le sulfure de benzoyl, etc.

gaz chlore sec, absorbe une moitié de ce gaz, et change l'autre en gaz acide chlorhydrique. On prépare donc ce composé en faisant passer du gaz chlore dans de l'huile d'amandes amères, jusqu'à saturation de l'huile. A la fin, elle absorbe le chlore en excès, en jaunissant; mais elle devient incolore en chassant cet excès de chlore par l'ébullition.

Le chlorure benzoïlique est un liquide incolore; sa densité est de 1,196. Il a une odeur particulière extrêmement pénétrante, qui irrite fortement les yeux, et se rapproche de celle du raifort. Il est inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse et bordée de vert. Il tombe d'abord au fond de l'eau, sans s'y dissoudre. Toutefois, après un assez long espace de temps, ou à l'aide de l'ébullition, il s'y décompose entièrement, en donnant de l'acide benzoïque et de l'acide chlorhydrique. Chauffé avec une base salifiable et de l'eau, ce chlorure donne instantanément un chlorure métallique et un benzoate. Les hydrates secs produisent le même phénomène; mais on peut le distiller sur des bases anhydres, par exemple sur de la baryte ou de la chaux, sans l'altérer.

Le chlorure benzoïlique, sous l'influence de la chaleur, dissout le phosphore et le soufre, et par le refroidissement ces corps s'en séparent en cristaux. Il se mêle en toutes proportions avec le sulfide carbonique, sans produire de réaction apparente. Mis en contact avec du perchlorure phosphorique, PCl^5, il s'échauffe fortement, produit du chlorure phosphorique, PCl^3, et un corps huileux, d'une odeur pénétrante, qui n'a point été examiné. C'est probablement le même corps oléagineux qui s'obtient en traitant l'oxyde benzoïque par le chlore. Si l'on traite le chlorure benzoïlique par les sels d'autres corps halogènes, il s'opère un échange d'éléments : d'un côté, il se forme un chlorure du métal, et de l'autre une combinaison du benzoyl, $C^{14}H^{10}$, avec le corps halogène.

Le chlorure benzoïlique est miscible, en toute proportion, avec l'alcool; mais, au bout de quelques instants, le mélange se décompose : il s'échauffe au point d'entrer en ébullition, pendant qu'il se dégage des vapeurs d'alcool, mêlées de gaz acide chlorhydrique. Il se produit, dans la liqueur, de l'acide chlorhydrique et du benzoate éthylique, que l'on peut enlever par l'eau.

Le chlorure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	42	59,85
Hydrogène	30	3,55
Oxygène	6	11,38
Chlore	6	25,22

Poids atomique : = 5272,08. Il renferme 53,646 pour cent d'acide benzoïque, et 46,356 pour cent de perchlorure benzoïque.

Bromure benzoïlique (*Benzoe-biacibromide*), $2\,\overline{Bz} + C^{14}H^{10}Br^{3}$. On l'obtient en mêlant de l'huile d'amandes amères avec du brôme. Le mélange s'échauffe, et dégage d'épaisses vapeurs d'acide. En chauffant, on parvient à chasser cet acide aussi bien que le brôme qui est en excès. Ce bromure forme une masse molle, demi-liquide à la température ordinaire, remplie de larges feuilles cristallines, de couleur brunâtre. Il possède une odeur analogue à celle du chlorure, mais beaucoup plus faible. Il fond, à une douce chaleur, en un liquide jaune brun. A l'air, il fume un peu; mais les vapeurs deviennent très-intenses, si l'on chauffe. L'eau le décompose très-lentement. Chauffé sous ce liquide, il conserve l'aspect d'une huile brunâtre, et ne se décompose qu'après une longue ébullition. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, sans s'y décomposer. On l'en sépare par l'évaporation.

Le bromure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	42	45,454
Hydrogène	30	2,697
Oxygène	6	8,644
Brôme	6	43,205

Poids atomique : = 6941,10. Il renferme 40,745 pour cent d'acide benzoïque, et 59,255 pour cent de perbromure benzoïque.

Iodure benzoïlique (*Benzoe-biaciiodide*), $2\,\overline{Bz} + C^{14}H^{10}I^{3}$. L'iode ne se combine pas directement avec le benzoyl : on obtient la combinaison en chauffant le chlorure benzoïlique dans l'iodure potassique. Il distille sous forme d'un liquide brun, qui, en refroidissant, se prend en une masse cristalline et de même couleur, qui est due à l'iode en excès. A l'état de pureté, il est incolore,

cristallise en tables d'une fusion facile ; mais chaque fois il se décompose en dégageant un peu d'iode. Pour l'odeur, pour son action sur l'eau et sur l'alcool, il ne diffère pas du composé précédent.

L'iodure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	42	36,264
Hydrogène..	30	2,152
Oxygène.	6	6,896
Iode.	6	54,688

Poids atomique : = 8700,22. Il renferme 32,507 pour cent d'acide benzoïque, et 67,493 pour cent de suriodure benzoïque.

Cyanure benzoïlique (*Benzoe-biacicyanide*), $2\overline{B}z + C^{14}H^{10}Cy^{2}$. Le gaz cyanogène est absorbé par l'huile d'amandes amères, mais sans s'y combiner : on peut l'en chasser par la chaleur. Quand on distille du chlorure benzoïlique sur du cyanure mercurique, il se produit du chlorure mercurique, et le cyanure benzoïlique passe sous forme d'une huile jaune, qui se décolore par la rectification, et ne tarde pas à jaunir de nouveau au contact de l'air. Son odeur forte et pénétrante excite le larmoiement ; elle a une analogie éloignée avec celle de l'huile de cannelle. Sa saveur est mordante, douceâtre ; son arrière-goût est celui de l'acide cyanhydrique. Il est plus lourd que l'eau, se précipite au fond de ce liquide comme une huile, et s'y change promptement en acides benzoïque et cyanhydrique. Il est très-inflammable, et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

Le cyanure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	48	73,316
Hydrogène..	30	3,806
Nitrogène.	6	10,678
Oxygène.	6	12,200

Poids atomique : = 4918,14. Il renferme 57,505 pour cent d'acide benzoïque et 42,495 de surcyanure benzoïque, dont 19,483 pour cent de cyanogène en poids.

Sulfure benzoïlique (*Benzoe-biacisulfide*), $2\overline{Bz} + C^{14}H^{10}S^2$. On l'obtient en mêlant très-intimement le chlorure benzoïlique avec du sulfure plombique en poudre très-fine, et soumettant le mélange à la distillation : il se produit du chlorure plombique, et du sulfure benzoïlique distillé sous forme d'une huile jaune, qui se solidifie en une masse molle, cristalline, jaune. Il a une odeur désagréable, qui rappelle celle du soufre. Il est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, en répandant l'odeur de l'acide sulfureux. Il se décompose dans l'eau bouillante, et ne paraît pas se décomposer dans l'alcool. Comme pour les sulfures des radicaux négatifs simples, le radical $C^{14}H^{10}$, au contact de l'hydrate potassique, s'oxyde aux dépens de l'oxygène de la potasse : il se produit du sulfure et du benzoate potassiques. On n'a pas étudié l'action du sulfure benzoïlique sur les sulfobases, bien que ce soit là un sujet d'études fort intéressant. Le sulfure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	42	69,43
Hydrogène.	30	4,12
Oxygène..	6	13,20
Soufre..	3	13,25

Poids atomique : = 4544,49. Il renferme 62,237 centièmes d'acide benzoïque, et 37,763 centièmes de sulfide benzoïque.

Nitrure benzoïlique (*Benzonitril*). Ce corps a été découvert et dénommé par *Fehling*. C'est une combinaison des éléments combustibles de l'acide benzoïque = $C^{14}H^{10}$ avec 1 équivalent de nitrogène. *Fehling* l'obtint par le procédé suivant : On sature l'acide benzoïque par l'ammoniaque, on évapore le mélange jusqu'à siccité, et on soumet le résidu à la distillation sèche, à une douce chaleur. Il passe d'abord de l'eau contenant de l'ammoniaque, puis viennent des gouttes d'eau mêlées d'huile, et ayant l'odeur de l'huile des amandes amères ; on continue l'opération jusqu'à ce que la masse fondue reste desséchée dans la cornue. On y ajoute ensuite un peu d'eau et d'ammoniaque, ainsi que l'eau ammoniacale (séparée de l'huile) du récipient, et on continue la distillation de la même manière. Chaque opération se fait très-lentement, et il se sublime facilement, dans le col de la cornue, une petite

quantité d'acide benzoïque qu'on sature et qu'on enlève par le lavage, après avoir remis dans la cornue l'eau ammoniacale qui avait passé à la distillation. Après la dessiccation de la masse par la distillation, il reste, dans la cornue, du benzoate ammonique intact, qui ne se décompose que par l'opération continuée. Douze onces d'acide benzoïque donnèrent ainsi, dans l'espace de cinq à six jours, six onces d'une matière huileuse ; et cette matière est le nitrure benzoïlique.

Par l'agitation, avec un peu d'eau chlorhydrique, on le dépouille de l'ammoniaque, de même que par l'eau on lui enlève l'acide chlorhydrique ; on le déshydrate ensuite sur du chlorure calcique fondu, et on le rectifie à part.

Le nitrure benzoïlique est un liquide incolore, limpide, volatil, doué d'une odeur forte, agréable, et analogue à celle de l'huile d'amandes amères ; de sorte qu'il est difficile de l'en distinguer par l'odeur. Sa saveur est brûlante, et son poids spécifique = 1,0073 à + 15°. Par la chaleur, il se dilate bien plus que l'eau ; aussi, bien qu'il tombe au fond de l'eau à + 15°, y surnage-t-il à une température supérieure. A + 190°, il commence à bouillir, et son point d'ébullition constant est à + 191°. Il réfracte fortement la lumière ; son coefficient de réfraction est, selon les expériences de *Reusch*, de 1,503. Il est inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse, éclairante. 100 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de nitrure benzoïlique, qui, par le refroidissement, se dépose en grande partie sous forme de gouttelettes fines. Il est soluble, en toute proportion, dans l'alcool et dans l'éther. Il n'est pas attaqué par le potassium ; il ne brunit qu'après une chaleur prolongée. Chauffé avec l'hydrate potassique, il développe beaucoup d'ammoniaque.

Le nitrure benzoïlique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	81,58
Hydrogène..	10	4,84
Nitrogène.	2	13,58

A l'état de vapeur, son poids spécifique est expérimentalement = 3,70. En supposant que 26 volumes simples s'y trouvent con-

densés en quatre volumes, on aurait 3,5615 pour le poids spécifique calculé.

La formation du nitrure benzoïlique est très-simple : le composé $\dot{N}\dot{H}^4\bar{B}z$ s'altère, à une température élevée, de telle manière que 4 équivalents d'hydrogène se portent sur 4 atomes d'oxygène pour former de l'eau qui s'en va, tandis que BzN, moins volatil, reste.

Nous venons de voir que, dans l'acide benzoïque, $C^{14}H^{10}$ abandonne l'oxygène pour se porter sur les corps halogènes, le soufre et le nitrogène. Nous avons donc des faits qui semblent nous autoriser à regarder $C^{14}H^{10}$ comme un radical composé réel. Cependant l'échange de l'hydrogène contre du chlore dans l'acide benzoïque (qui conserve à peu près ses propriétés ordinaires) indique qu'il y a dans $C^{14}H^{10}$ un radical combiné avec une copule, et que le chlore exerce son influence sur la composition de la dernière. Il est évident que c'est le même radical qui passe de l'oxygène aux corps halogènes, au soufre et au nitrogène, sans que la combinaison avec la copule cesse, et que tous les composés jusque-là décrits renferment ce radical uni à la même copule.

ACIDE PARABENZOÏQUE (1).

Au rapport de *E. Kopp*, quand on verse sur 1 partie de résine de benjoin, dans un vase de porcelaine, 6 à 8 parties d'acide nitrique, et que l'on chauffe ce mélange doucement, on ne tarde pas à voir s'établir une réaction violente, pendant laquelle il se développe beaucoup de gaz oxyde nitrique, et la résine se boursoufle en une masse jaune orange. Ce boursouflement terminé, on met la masse dans une cornue spacieuse, et on la soumet à la distillation; on cohobe de temps en temps le produit distillé. A la fin il reste dans la cornue un liquide rouge brun, sirupeux; on le verse dans une coupe, et on l'y mêle avec trois ou quatre fois son volume d'eau bouillante, qui en sépare une matière jaune, résineuse. Le liquide, décanté chaud, dépose, par le refroidissement, une quantité très-considérable de poudre jaune, tandis que de l'acide picronitique et de l'acide nitrique restent en dissolution.

(1) Voyez : *Examen du benjoin*, par E. Kopp. (Annales de chimie et de physique, t. XIII, 3e série, p. 226.)

(*Note du traducteur.*)

Cette poudre jaune est l'acide parabenzoïque, coloré en jaune par un corps qui renferme de l'acide nitrique, et qu'on élimine peu à peu par des dissolutions et séparations répétées, de telle façon qu'en répétant ces opérations environ vingt fois, on obtient l'acide parabenzoïque incolore. Ainsi préparé, cet acide a l'aspect d'une poudre blanche amorphe, semblable à de la craie. Il a une faible réaction acide, fond facilement, et se solidifie en une masse amorphe, résineuse. Avec les alcalis et les terres alcalines, il forme des sels solubles, très-peu cristallisables, et dont l'acide peut être séparé intact par d'autres acides plus forts. Les parabenzoates précipitent les dissolutions métalliques.

L'acide parabenzoïque a, selon *Kopp*, tout à fait la composition de l'acide benzoïque, avec lequel il est isomère. Chauffé jusqu'au point de volatilisation, il se change en acide benzoïque ordinaire: toute la vapeur se condense en cristaux d'acide benzoïque. Il est volatilisable sans résidu, et sa transformation est complète. La masse fondue se recouvre, par le refroidissement, de cristaux déliés d'acide benzoïque condensé.

En étendant l'acide parabenzoïque sur une lame noire, qu'on couvre d'un entonnoir de verre, et qu'on expose au soleil, on voit les parois du verre se tapisser intérieurement d'acide benzoïque cristallisé, pendant que la partie non sublimée reste intacte. L'acide parabenzoïque mérite d'être étudié avec plus de détails.

Acides spireux et spirique (1).

Pagenstecher découvrit, en 1835, que les fleurs de la reine des prés (*spiræa ulmaria*) donnent, par la distillation avec l'eau,

(1) Sources à consulter : *Sur l'eau distillée des fleurs du spiræa ulmaria*, par F. Pagenstecher. (Répert. de pharmac., t. LI, p. 337, année 1835; et LXI, p. 364.) En allemand.

Préparation de l'huile de spiræa ulmaria, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XXXIX, p. 121.) En allemand.

Recherches sur l'huile volatile de spiræa ulmaria, par Loewig. (Annales de Poggendorff, t. XXXVI, p. 383.) En allemand.

Recherches sur l'eau distillée des fleurs du spiræa ulmaria, par Loewig et Weidmann. (Annales de Poggendorff, t. XLVI, p. 57.) En allemand.

Note sur l'huile essentielle des fleurs de la reine des prés (spiræa ulmaria), par J. Dumas. (Annales de chimie et de physique, t. LXIX, p. 326.)

Recherches sur l'huile essentielle du spiræa ulmaria et sur l'acide salicyleux, par C. Ettling. (Annales de Liebig, t. XXXV, p. 241.)

une huile volatile acide, ayant l'odeur de ces fleurs : cette huile, se combinant avec les alcalis et les bases salifiables, perd son odeur, et laisse une très-petite quantité d'huile volatile, non acide. Il constata que ce corps oléagineux rougit d'abord le papier de tournesol, et le blanchit ensuite ; il en étudia diverses autres propriétés, ainsi que ses transformations avec le chlore et l'acide nitrique ; enfin il envoya à *Loewig* un échantillon de l'acide obtenu, pour en faire exécuter l'analyse, dont le résultat ne fut cependant pas confirmé. Conformément à la théorie sur la composition de l'huile d'amandes amères et de l'acide benzoïque, *Loewig* supposa que le nouvel acide était composé de 1 atome d'un radical oxygéné, qu'il appela *spiroyl*, et de 1 équivalent d'hydrogène ; de là le nom d'*acide spiroylhydrique*. Cette théorie, malgré son peu de fondement, reçut l'appui de *Dumas*, qui en réclama même la priorité. En 1838, *Piria* trouva, sous la direction de *Dumas*, que la salicine, corps organique cristallin que l'on retire de l'écorce du saule, donne artificiellement (par la distillation avec l'acide sulfurique, l'eau et le bichromate potassique) le même acide huileux ; et, fidèle à la doctrine de *Loewig* et de *Dumas*, il appela le radical *salicyle*, et l'acide *hydrure de salicyle* ou *hydrure salicylique*. Il analysa l'acide, mais le résultat qu'il obtint différa entièrement de celui de *Loewig* : il trouva que cet acide a exactement la même composition que l'acide benzoïque hydraté, et que l'acide anhydre, dans les salicylates, est isomère avec l'acide benzoïque dans les benzoates. Ce résultat se confirma généralement par la suite. En fondant le sel potassique de cet acide avec de l'hydrate potassique cristallisé, *Piria* remarqua qu'il se dégage du gaz hydrogène, et que l'acide, sans changer les proportions relatives de ses éléments combustibles, passe à un degré d'oxydation supérieur, doué de propriétés différentes, et auquel il donna le nom d'*acide salicylique*.

Sur les combinaisons provenant de l'action du brôme sur l'acide spiroïleux, par C. Heerlein. (Journal de chimie pratique, t. XXXII, p. 47.) En allemand.

Sur la salicine et l'acide salicyleux, par Herberger. (Journal de Schweigger, t. LXIII, p. 383.) En allemand.

Recherches sur la salicine et les produits qui en dérivent, par Piria. (Annales de chimie et de physique, t. LXIX, p. 281 ; année 1838.)

Recherches sur le salicylate de méthylène et l'éther salicylique, par Aug. Cahours. (Annales de chimie et de physique, t. X, 3e série, p. 327.)

(*Note du traducteur*).

Cahours trouva plus tard ce même acide tout formé dans la nature, mais en combinaison avec de l'oxyde méthylique, dans l'huile volatile odorante que l'on retire du *gaultheria procumbens*, par la distillation avec l'eau ; il en étudia la nature plus exactement qu'on ne l'avait fait jusqu'alors.

Sous le rapport de la nomenclature, il règne ici une véritable confusion. D'une part, on n'a pas raison d'admettre l'existence d'un hydrocide, et, de l'autre, on a tort de faire dériver le nom de ces acides de celui de salicine, car on peut les obtenir tout aussi bien avec l'acide kinique. Il vaut mieux, dans la nomenclature, conserver le nom de la plante d'où tel acide a été la première fois retiré, ou dans laquelle il existe en plus grande quantité. Je préfère donc le nom de *spiræa*, en appelant l'acide le moins oxygéné, *acide spireux*, et l'acide le plus oxygéné, *acide spirique*.

1. Acide spireux (*Acidum spirosum*) (1).

On obtient cet acide en distillant les fleurs du *spiræa ulmaria* avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus l'odeur de ces fleurs. L'acide reste en dissolution dans le liquide distillé. On le rectifie par la réduction d'environ un cinquième : le produit distillé est jaunâtre, et mêlé de gouttelettes d'une huile volatile. On le sature ensuite par du carbonate potassique ; il perd par là son odeur, mais pas sa couleur. On évapore le liquide dans un vase distillatoire, pour éviter le contact de l'air : il passe avec l'eau une petite quantité d'une huile volatile acide, contenue avec l'acide spireux dans les fleurs. On mêle ensuite le liquide concentré de la cornue avec de l'acide sulfurique, de manière à en ajouter un peu plus qu'il n'en faut pour saturer exactement la potasse, et on pousse la distillation, à une douce chaleur, jusqu'à siccité : l'acide passe, en partie dissous dans l'eau, en partie sous forme d'une huile jaunâtre.

Bien que le *spiræa ulmaria* soit une plante assez généralement répandue, on prépare cependant l'acide spireux plus avantageusement en distillant de la salicine avec de l'acide sulfurique et du bichromate potassique. D'après le précepte d'*Ettling*, on broie

(1) Voyez la note page 314.

3 parties de salicine très-exactement avec 3 parties de bichromate potassique, on porte ce mélange dans une cornue, et on y verse $4\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique, étendu préalablement de 36 parties d'eau. Il est indispensable que l'on emploie un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer la potasse et l'oxyde chromique provenant de l'acide chromique. Par l'agitation, le mélange s'échauffe à + 60° et + 70°; puis il commence à se dégager du gaz acide carbonique, ce qui dure une demi-heure à trois quarts d'heure. Quand ce dégagement a cessé, on distille le mélange, et on fait passer les vapeurs par un appareil réfrigérant. On continue la distillation jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus laiteux par la présence de l'acide spireux. Le produit de la distillation ne tarde pas à se partager en acide spireux liquide (qui se réunit, sous forme d'une huile, au fond du vase), et en une solution aqueuse de ce même acide, qui surnage. On peut en retirer encore de l'acide spireux en soumettant la liqueur à la distillation, jusqu'à ce que le produit qui passe ne soit plus lactescent. On peut aussi enlever l'acide spireux au moyen de l'éther; on chasse l'éther par l'évaporation, et l'acide reste, bien que les vapeurs d'éther en entraînent une portion.

Dans ce mode de préparation de l'acide spireux, il reste dans la cornue une solution d'alun chromique, sur laquelle nage un corps résinoïde. Ce corps peut provenir sans doute des éléments de la salicine; mais comme on l'obtient aussi en distillant l'acide spireux avec le bichromate potassique et l'acide sulfurique dilué, il est plus probable que c'est un produit des éléments de cet acide.

On peut, ainsi que l'a indiqué *Woehler*, préparer l'acide spireux avec moins de frais, en se servant de l'extrait d'écorce de saule, sans que l'on ait besoin d'en retirer préalablement la salicine pure.

L'acide spireux, ainsi obtenu, est fluide, jaunâtre, semblable à une huile volatile, d'une odeur agréable et fortement aromatique, rappelant l'huile d'amandes amères; sa saveur est caustique. Il renferme de l'eau, et ne saurait être obtenu anhydre. Son poids spécifique est = 1,173 à + 13°. Son point d'ébullition est à + 196°,5, selon les expériences de *Piria*, et à + 182°, selon celles d'*Ettling*. Sa vapeur se solidifie par un refroidissement à — 20°. L'acide concentré communique au papier de tournesol d'abord

une teinte verdâtre due à la couleur jaune de l'acide, puis il le rougit, et enfin le décolore complétement. Il se dissout en quantité notable dans l'eau, et même dans cette solution le papier de tournesol rougit d'abord et bleuit ensuite. L'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion.

L'acide spireux anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	14	74,372
Hydrogène.	10	4,413
Oxygène..	3	21,215

Poids atomique : = 1414,08. Sa formule est $\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{p}$ (les points indiquent les atomes d'oxygène). L'acide hydraté est = $\dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{p}$; son poids atomique est 1526,8, et il renferme 7,368 centièmes d'eau. Nous retrouvons donc ici les mêmes nombres que pour l'acide benzoïque, avec lequel l'acide spireux est isomère.

Spirites. En saturant l'acide spireux par des bases incolores, on obtient des sels d'un jaune plus foncé que l'acide lui-même. Il produit des sursels avec beaucoup de bases. On reconnaît les spirites facilement à l'odeur de l'acide spireux, que l'on dégage en les traitant par des acides plus forts; on les reconnaît aussi à leur propriété de colorer les solutions de sels ferriques en rouge cerise foncé. Exposés à l'air humide, la plupart de ces sels se décomposent très-rapidement : ils absorbent l'oxygène de l'air, acquièrent une odeur de roses, deviennent bruns, et enfin noirs. Le spirite potassique éprouve cette décomposition bien plus vite que les autres. En général, l'acide spireux est un acide très-faible. Traité par un acide concentré, il se sépare de ses sels sous forme de gouttelettes huileuses.

Spirite potassique. a. Le sel *neutre*, $\mathrm{K}\,\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{p}$, s'obtient le mieux en dissolvant 1 partie d'acide spireux dans 3 parties d'alcool de 0,50, et traitant la liqueur par une solution alcoolique d'hydrate potassique, jusqu'à ce que le mélange se prenne en masse. On y ajoute ensuite 1 partie d'alcool de 0,50, et on chauffe le mélange jusqu'à ce que tout soit dissous ; puis on laisse la solution se refroidir lentement. Le sel, en tables jaunes carrées ou en lamelles, ayant un éclat nacré, est doux au toucher comme la poudre de talc ou le benzoate potassique. La cause de la cristallisation de ce

sel, dans une solution si étendue, réside en partie dans son peu de solubilité dans l'alcool froid, et en partie dans son insolubilité dans un liquide renfermant de l'hydrate potassique libre. On décante la liqueur, on traite l'eau mère par de l'alcool concentré, et on dessèche le sel dans le vide. On peut aussi le préparer en mêlant l'acide avec une forte lessive potassique de 1,46 densité : le spirite potassique se sépare, on l'exprime, on le lave à l'alcool, et on le dissout jusqu'à refus dans l'alcool anhydre bouillant : le sel cristallise de suite par le refroidissement. On peut le conserver très-bien à l'état sec, mais à l'état humide il noircit déjà au bout de trois ou quatre jours. Il est très-soluble dans l'eau, et un peu dans l'alcool.

b. Bispirite potassique, $\dot{K}\,\dddot{S}p + \dot{H}\,\dddot{S}p$. On l'obtient en dissolvant un mélange de 1 atome de spirite neutre et 1 atome d'acide spireux dans de l'alcool bouillant; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose en faisceaux d'aiguilles fines, jaunâtres, qui se décolorent complétement par un peu d'alcool. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et ne se dissout guère dans l'eau. A l'état humide, il se décompose plus lentement que le sel neutre.

Spirites sodiques. a. Le sel *neutre*, $\dot{N}a\,\dddot{S}p$, ressemble au sel potassique correspondant. *b.* Le *bisel*, $\dot{N}a\,\dddot{S}p + \dot{H}\,\dddot{S}p$, préparé de la même manière que le bispirite potassique, forme des cristaux blancs, déliés, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, et sont inaltérables à l'air. Il supporte + 140°; mais, chauffé au delà, il commence à distiller des gouttelettes huileuses incolores.

Spirites ammoniques. a. On obtient le spirite *neutre*, $\dot{A}m\,\dddot{S}p$, en agitant l'acide à une douce chaleur avec de l'ammoniaque caustique : il cristallise ensuite par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'eau froide, et noircit très-promptement quand on l'expose à l'air humide. Par l'évaporation, il laisse de l'ammoniaque, en abandonnant un liquide acide, qui probablement n'est en grande partie que de l'acide spireux.

b. Le *bispirite*, $\dot{A}m\,\dddot{S}p + \dot{H}\,\dddot{S}p$, s'obtient en dissolvant le sel neutre dans de l'eau chaude, et y ajoutant de l'acide spireux : par le refroidissement, il cristallise en aiguilles entrelacées, fines, jaunes et transparentes. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il supporte + 100° sans s'altérer; il fond à + 115°, et se sublime intact au delà de cette température.

Le *spirite barytique*, $\dot{B}a\dddot{S}p$, se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre jaune cristalline. Il se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, en aiguilles jaunes. Il renferme de l'eau de cristallisation, et ne se déshydrate pas avant + 160°.

L'acide spireux forme également des sels peu solubles avec la *strontiane*, la *chaux* et la *magnésie*. Le sel magnésique est si peu soluble, que l'acide spireux, en dissolution dans l'eau, est presque complétement précipité par l'hydrate magnésique ; en le déplaçant ensuite par un acide plus fort, on peut le concentrer par la distillation.

Les *spirites manganeux et zinciques* sont des précipités jaunes. Selon *Pagenstecher*, le zinc se dissout dans une solution aqueuse d'acide spireux, avec dégagement de gaz hydrogène. On obtient par là une solution aqueuse qui, par l'évaporation dans le vide, laisse une poudre jaune qui se redissout dans l'eau.

Le *spirite ferrique* ne se précipite pas, et paraît se dissoudre dans l'eau, avec une couleur rouge cerise foncée.

Le *spirite plombique*, $\dot{P}b\dddot{S}p$, se précipite sous forme d'une poudre jaune. Une solution alcoolique, saturée d'acide spireux, traitée par l'acétate plombique, ne donne d'abord aucun précipité; mais peu à peu elle laisse déposer un soussel $= \dot{P}b^2\dddot{S}p$. Traité par l'eau et de l'acide spireux libre, ce soussel passe à l'état de sel neutre, en cristaux jaune clair.

Spirite cuivrique, $\dot{C}u\dddot{S}p$. Le meilleur moyen de l'obtenir cristallisé consiste à mêler une solution alcoolique très-étendue d'acide spireux avec une solution d'acétate cuivrique. La liqueur prend une couleur vert émeraude, et, au bout de quelques minutes, le sel se sépare en petits cristaux verts, brillants. En saturant avec précaution l'acide libre par l'hydrate potassique, on obtient une plus grande quantité encore de cristaux. Après la dessiccation, le sel est d'un vert brunâtre, et il contient 2 atomes de sel, ou 3 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau comme dans l'alcool. Nous parlerons plus bas des produits de ce sel par la distillation sèche.

Spirite argentique, $\dot{A}g\dddot{S}p$. Obtenu par voie de double décomposition, il présente l'aspect d'un précipité jaune, qui ne tarde pas ensuite à noircir et à se décomposer. Il ne se précipite pas dans

une liqueur très-étendue; mais, au bout de vingt-quatre heures, la paroi intérieure du verre se tapisse d'une pellicule d'argent réduit. Ceci a lieu immédiatement, quand on chauffe la liqueur. La solution aqueuse de l'acide spireux dissout l'oxyde argentique, et cette dissolution a une saveur métallique. Par l'évaporation dans le vide, elle laisse une masse brune foncée, qui brûle avec violence par l'application de la chaleur.

Transformations de l'acide spireux. 1. Action de l'*air* ou du *gaz oxygène.* L'acide libre ne s'altère pas à l'air; mais les spirites neutres, particulièrement les spirites potassique et ammonique, se décomposent rapidement quand on les expose humides à l'action de l'air : ils deviennent d'abord, par places, verts, puis bruns; enfin, au bout de trois à quatre jours, noirs. Selon *Piria*, il se forme, dans cette réaction, de l'acide acétique qui sature la base, et un corps noir, pulvérulent, humoïde, qui reçut le nom d'acide *mélanique*, de μέλας, noir, mais qu'on aurait dû appeler plutôt acide *spirhumique.* L'eau enlève l'acétate potassique, et laisse l'acide spirhumique. Celui-ci est insoluble dans l'eau, tandis qu'il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Ce dernier est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Il neutralise complétement les alcalis, pour former des sels bruns solubles, qui précipitent en noir les sels terreux et métalliques. *Piria* analysa le sel argentique, et détermina ainsi la composition et le poids atomique de l'acide. Celui-ci se compose, à l'état anhydre, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	10	57,735
Hydrogène.	8	3,837
Oxygène.	5	38,428

Poids atomique : = 1301,12. Le sel argentique a pour formule : $\dot{A}g + C^{10} H^{8} O^{5}$. La transformation s'effectue, selon *Piria*, par l'absorption de 3 atomes d'oxygène et 2 atomes d'eau, qui forment, avec 1 atome d'acide spireux, $14 C + 14 H + 8 O$, éléments qui se réduisent ensuite, sans reste, en 1 atome d'acide acétique et 1 atome d'acide spirhumique.

2. *Action des corps halogènes. a. Chlore.* L'acide spireux se combine avec le gaz chlore, en produisant un dégagement de chaleur et de gaz acide chlorhydrique.

Dès que le dégagement de gaz a cessé, on fait passer sur le produit un courant d'air sec, jusqu'à ce qu'il n'entraîne plus d'acide chlorhydrique ou de gaz chlore : il reste une matière jaune cristalline, qu'on dissout dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement, elle cristallise en lames incolores, rectangulaires, nacrées, d'une odeur désagréable ; très-particulière, et d'une saveur brûlante, semblable à celle du poivre. Ces cristaux fondent par la chaleur, et se subliment en longues aiguilles d'un blanc de neige. Ils sont inflammables, et brûlent avec une flamme verte, qui est pâle sur les bords. C'est un acide chlorifère, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique concentré le dissout en jaune, et l'eau l'en sépare intact.

L'acide cristallisé se compose, d'après une analyse de *Piria*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	53,73
Hydrogène.....	10	3,19
Chlore.....	2	22,65
Oxygène.....	4	20,43

Cette composition donne la formule $= \dot{H} + C^{10} H^{8} Cl^{2} O^{3}$. *Piria*, regardant ce produit comme anhydre, lui donna le nom de *chlorure de salicyle*. On devra l'appeler *acide chlorospireux*. Il forme avec les bases des sels particuliers.

Le *chlorospirite potassique* s'obtient le mieux en dissolvant l'acide chlorospireux dans une lessive chaude d'hydrate potassique de 1,45 densité ; il y cristallise, par le refroidissement, en cristaux rouges groupés en rayons.

Le *chlorospirite barytique* s'obtient, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre jaune cristalline, contenant 1 atome d'eau de cristallisation.

Suivant *Loewig*, on obtient, en traitant l'acide spireux par le chlore, d'abord le composé précédent, qui se dépose en flocons blancs ; et, par l'action prolongée du chlore, ces flocons deviennent d'abord jaunes, puis rouges, enfin noirs. La liqueur acquiert par là une couleur rouge, et contient un acide en dissolution. On enlève l'excès de chlore en ajoutant la quantité d'ammoniaque exactement nécessaire à la saturation, et agitant la liqueur avec

de l'éther, qui s'empare du nouvel acide ; on chasse ensuite l'éther par l'évaporation. L'acide précédent, s'il y en a des traces, se sépare le premier en cristaux incolores : il reste un corps rouge, tenace, qui fond à + 25°. Il a une odeur piquante, qui provoque le larmoiement. C'est un acide qui forme, avec les alcalis et les terres, des sels rouges. Le sel barytique est peu soluble, et sa solution est rouge vineux. *Loewig* suppose que dans cet acide il y a 2 équivalents d'hydrogène échangés contre du chlore ; c'est pourquoi on devrait lui appliquer le nom d'*acide bichlorospireux*.

Chlorospiramide. *Piria* a constaté que l'acide chlorospireux absorbe du gaz ammoniac sec, pendant que la masse s'échauffe et laisse dégager de l'eau. La transformation ne tarde pas à s'achever, quand on retire la masse de temps à autre et qu'on la réduit en poudre fine, de manière que le gaz ammoniac soit mis en contact avec toutes les parties. Le corps qui reste alors, *Piria* lui a donné le nom de *chlorosamide*. Il se dissout dans l'alcool anhydre ainsi que dans l'éther anhydre chaud, et s'y dépose en cristaux irisés jaunes. Il est très-peu soluble dans l'eau. Les acides étendus en séparent l'acide chlorospireux, et s'emparent de l'oxyde ammonique. Les alcalis étendus en enlèvent l'acide chlorospireux, et séparent l'ammoniaque. Il se comporte donc comme un amide ; de là sa composition : $\mathrm{N\,H^2} + \mathrm{C^{14}\,H^8\,Cl^2\,O^2}$. Mais les analyses de *Piria* ne s'accordent pas tout à fait avec ce résultat : il y trouva trop peu de nitrogène et d'hydrogène, et trop de carbone. (Carbone, 56,17 ; hydrogène, 3,43 ; nitrogène, 6,39 ; oxygène, 11,00, et chlore, 22,69.) On ne peut donc encore regarder la nature de ce produit comme parfaitement déterminée.

b. Action du brôme. Cette action a été d'abord étudiée par *Loewig ;* puis, avec plus de détail, par *Heerlein*. Ce dernier trouva qu'en mêlant une solution aqueuse d'acide spireux avec de l'acide bromhydrique, on obtient d'abord, à l'état de précipité, un composé contenant moins de brôme, qui passe, par l'addition du brôme en léger excès, à un degré de combinaison plus élevé ; sa transformation plus ou moins complète dépend de l'excès du brôme employé. En dissolvant le précipité dans l'alcool, on trouve que la partie qui cristallise la première renferme une fois plus de brôme que la partie qui cristallise la dernière ; ainsi, en ajoutant une solution aqueuse d'acide spireux à de l'eau bromée, sans précipiter tout le brôme, on obtient le composé le plus bromuré ;

tandis qu'en ajoutant inversement l'eau bromée à la solution de l'acide spireux, sans la précipiter complétement, on obtient le composé le moins bromuré.

Heerlein indique la méthode suivante pour préparer la combinaison la moins bromurée. On dissout l'acide spireux dans l'alcool, et on y ajoute une quantité de brôme inférieure à celle qui pourrait se combiner avec tout l'acide dissous. On y ajoute aussitôt beaucoup d'eau : le composé se sépare à l'état mou et résinoïde, mais il ne tarde pas à se solidifier. On filtre la liqueur acide contenant de l'acide bromhydrique, on dissout la partie séparée dans l'alcool, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée : le nouveau produit se dépose en petits cristaux déliés, lanugineux, qui, vus au microscope, offrent la forme de prismes carrés. Il se compose de $C^{14} H^{10} Br^{3} O^{4}$. Cette composition est tout à fait analogue à celle de l'acide chlorospireux ; c'est donc de l'acide bromospireux hydraté $= \dot{H} + C^{14} H^{8} Br^{3} O^{3}$. Ses propriétés ressemblent tellement à celles de l'acide chlorospireux, que l'on ne saurait distinguer ces deux corps l'un de l'autre que par l'analyse. Les bromospirites ressemblent aussi aux chlorospirites ; et, avec l'ammoniaque, l'acide bromospireux donne de la bromospiramide tout à fait analogue à la chlorospiramide.

On obtient l'*acide bibromospireux* en traitant la solution alcoolique de l'acide précédent par une plus grande quantité de brôme, ce qui se fait avec dégagement de chaleur. Si la solution est assez concentrée, l'acide cristallise, par le refroidissement, en prismes longs, quadrangulaires, d'un jaune clair, doués d'une odeur particulière de benjoin, et insolubles dans l'eau. Ces cristaux sont, au contraire, solubles dans l'alcool et l'éther, mais moins que l'acide précédent. La solution alcoolique blanchit le tournesol, et détruit la couleur bleue de l'acide sulfindigotique. Ils se composent de $\dot{H} + C^{14} H^{6} Br^{4} O^{3}$. L'acide bibromospireux forme avec les bases des sels particuliers qui méritent une étude plus exacte. Selon *Heerlein*, les bromospirites et bibromospirites, surtout ces derniers, se décomposent, à la chaleur, avec une explosion violente, accompagnée de lumière ; c'est ce qui lui fit supposer dans ce composé la présence de l'acide hypobromeux à l'état copulé. Sans contester la possibilité d'une pareille combinaison (d'après laquelle le premier acide serait $= \dot{H}\dot{Br} + C^{14} H^{8} O^{2}$, et la copule

du dernier, $= C^{14} H^{6} Br^{2} O^{2}$), je regarde cependant la composition ci-dessus indiquée comme la plus probable. Le phénomène lumineux ne démontre autre chose qu'un développement instantané d'oxygène, qui a tout aussi bien lieu quand le brôme s'unit à la potasse pour former du bromure potassique, que pendant la réduction de l'acide bromeux. Quoi qu'il en soit, ce phénomène lumineux mérite de fixer l'attention, d'autant plus qu'il n'est pas commun dans la décomposition des sels, dans lesquels une partie de l'hydrogène de l'acide a été échangée contre du chlore ou du brôme.

Heerlein remarqua qu'en dissolvant les bromospirites ammoniques dans l'alcool, et faisant arriver du sulfide hydrique dans la solution, ce dernier s'y combine sans qu'il se sépare du soufre. Dans la liqueur saturée de sulfide hydrique, l'eau sépare un corps résineux, que l'on purifie en le dissolvant à différentes reprises dans l'alcool, et le précipitant de nouveau par l'eau. Le produit obtenu avec l'acide bromospireux, il le trouva composé $= C^{14} H^{10} Br^{2} S^{2} O^{2}$, et celui obtenu avec l'acide bibromospireux, $= C^{14} H^{12} Br^{4} S^{4} O^{2}$. Ils se dissolvent dans la potasse caustique, et en sont précipités par les acides sous forme de matière résineuse; il se dégage, dans ce cas, du sulfide hydrique. Supposé même que le nombre relatif des atomes élémentaires en fût connu, on ne saurait cependant avoir une idée exacte de leur véritable composition que lorsqu'on aura mieux étudié qu'on ne l'a fait l'action des réactifs.

c. *Action de l'iode.* L'iode se dissout dans l'acide spireux, sans que ce dernier change de composition. En mêlant l'iodure potassique avec de l'acide chlorospireux et distillant le mélange, on obtient du chlorure potassique et de l'acide iodospireux sous forme d'un produit sublimé brun foncé, qui possède les propriétés des acides chlorospireux et bromospireux.

Ces échanges de l'hydrogène contre des corps halogènes semblent démontrer que l'acide spireux est, comme l'acide benzoïque, un acide copulé, où l'acide et la copule ne sont pas égaux.

3. *Action des acides.* L'*acide sulfurique* décompose l'acide spireux, surtout lorsqu'on les chauffe ensemble; mais on n'a pas encore étudié les produits qui prennent naissance.

L'*acide nitrique*, chauffé avec l'acide spireux, se décompose avec dégagement de gaz oxyde nitrique; et il se produit, suivant

la durée de cette action, deux acides copulés, d'abord l'acide anilonitrique, puis l'acide picronitrique. Ces acides prennent naissance pendant la décomposition d'un grand nombre d'autres corps organiques : nous en parlerons à l'histoire générale des acides formés par l'acide nitrique.

4. *Action des alcalis. a. Hydrate potassique.* L'acide spireux, sursaturé d'hydrate potassique et chauffé jusqu'à la fusion, s'oxyde aux dépens de l'eau avec dégagement de gaz hydrogène; il se produit du spirate potassique, comme je le dirai plus bas.

b. Ammoniaque. Par l'action d'un grand excès d'ammoniaque sur une solution alcoolique de spirite ammonique, l'acide éprouve un changement dans sa composition : les éléments de l'ammoniaque entrent dans le nouveau produit de transformation. Le corps ainsi formé fut d'abord observé par *Loewig*, puis plus exactement par *Ettling*, qui lui donna le nom de *salicylimide*, qui devrait être changé en celui de *spirimide*.

On obtient ce corps en dissolvant l'acide spireux dans trois à quatre fois son poids d'alcool froid, et mêlant la solution avec la même quantité d'ammoniaque caustique. Au bout de quelque temps, la liqueur se remplit de cristaux de sel ammonique. Par la chaleur, ils se redissolvent, et sont décomposés par l'ammoniaque en excès : la spiramide se dépose en cristaux pesants, d'un jaune clair. Si l'on ne chauffe pas la liqueur, le sel ammonique ne se dissout qu'au bout de quelque temps, et la spiramide se dépose.

L'eau mère brunit par un excès d'ammoniaque, et ne tarde pas à noircir par les progrès de la métamorphose aux dépens de l'oxygène.

La spirimide est insoluble dans l'eau; elle exige 50 parties d'alcool bouillant pour se dissoudre, et se dépose en grande partie par le refroidissement : sa solution bleuit le papier de tournesol rougi. Elle ne s'altère pas à l'air, fond à + 300° en une masse jaune brunâtre, donne un peu de sublimé blanc extrêmement léger, et se solidifie en une masse transparente. Elle se charbonne à une température plus élevée. Par l'ébullition avec l'hydrate potassique, on obtient de l'ammoniaque et du spirite potassique. 3 atomes d'acide spireux hydraté, et 2 atomes d'ammoniaque, donnent naissance à 1 atome de spirimide et à 6 atomes d'eau.

La spirimide se compose, d'après les analyses d'*Ettling*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	42	72,868
Hydrogène.	36	5,188
Nitrogène.	4	8,086
Oxygène..	6	13,858

Poids atomique : = 4329,8. Il n'est pas facile de se faire une idée de sa composition rationnelle. D'après la théorie des imides, la spirimide pourrait contenir $\ddot{N}H$, et être représentée (en admettant la moitié du poids atomique) par $\ddot{N}H + C^{21} H^{16} O^{3}$; mais sa réaction alcaline exclut une semblable hypothèse. En outre, elle offre des changements si singuliers avec les sels métalliques, qu'on ne saurait en donner aucune théorie certaine.

Ettling a découvert quelques combinaisons de spirimide avec des oxydes métalliques, qui semblent dignes de fixer toute notre attention.

La *spirimide cuivrique* s'obtient en mêlant de l'alcool saturé de spirimide avec une solution d'acétate cuivrique ammoniacal. La liqueur devient instantanément d'un vert émeraude, et dans l'espace d'un quart d'heure il s'y dépose des lamelles entrelacées en forme de croix, brillantes, légères, d'un vert émeraude; après quoi la liqueur devient incolore. Ce composé est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, et on ne saurait le purifier par une nouvelle cristallisation, bien que les solutions saturées bouillantes renferment des traces sensibles de lamelles cristallines. Chauffé, il fond en une masse brun rouge, peu coulante, et donne une vapeur verdâtre qui se condense en gouttelettes; celles-ci se solidifient ensuite, ont une odeur d'acide benzoïque, et passent à la distillation sans s'altérer. Chauffé plus fortement, il se réduit en un charbon noir, et brûle complétement. Il n'est pas attaqué par les alcalis caustiques; mais par l'ébullition avec la potasse caustique il se change tout à coup en une matière résinoïde, rouge de cuivre. Les acides concentrés le décomposent à chaud : on obtient un spirite double d'oxyde cuivrique et d'ammoniaque.

La spirimide cuivrique se combine, au contraire, avec les acides étendus; les dissolutions sont vertes, et précipitées par les alcalis. Il est à regretter qu'*Ettling* n'ait pas poursuivi ses expériences, en considérant le nouveau composé comme une base copulée; il

serait probablement arrivé ainsi à une classe de sels particulière. *Ettling* a fait des analyses exactes, d'après lesquelles la spirimide cuivrique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	75,032
Hydrogène.	12	5,342
Nitrogène.	2	12,490
Oxygène..	1	7,136

Poids atomique : $= 1401,62$. La combinaison est donc $= \dot{C}u + C^{14}H^{12}N^{2}O$, et renferme 26,122 pour cent d'oxyde cuivrique. Le corps organique peut se composer de $\ddot{N}H^{3} + C^{14}H^{6}O$, et être une combinaison ammoniacale, copulée avec de l'oxyde cuivrique pour former une base double saturant 2 atomes d'acide; il peut être aussi une imide au minimum d'oxydation de l'acide spireux $= \ddot{N}H + C^{14}H^{10}O$, formant avec l'oxyde cuivrique une combinaison copulée saturant 1 atome d'acide. Les analyses des combinaisons de ce corps avec les acides pourraient décider cette question.

On obtient une combinaison analogue avec l'oxyde ferrique en mêlant une solution ammoniacale de tartrate ferrique avec une solution alcoolique de spirimide, traitée préalablement par de l'ammoniaque en excès. Le mélange devient rouge de sang, et laisse, au bout de quelque temps, déposer une matière floconneuse d'un jaune rougeâtre, qui ne tarde pas à se tasser en grains. Cette matière se compose de $\dddot{F}e + 3(\ddot{N}H + C^{14}H^{10}O)$; elle ne paraît pas se combiner avec les acides sans se décomposer. Elle se décompose peu à peu par l'eau froide ; la liqueur jaunit, et la partie non dissoute devient de plus en plus ferrifère. L'alcool la dissout partiellement avec une couleur rouge de sang ; la partie dissoute est plus riche en fer que la partie non dissoute.

L'oxyde plombique donne deux combinaisons particulières.

5. *Distillation sèche du spirite cuivrique. Ettling* trouva que le spirite cuivrique donne, par une distillation sèche modérée, un corps cristallin qui a la composition de l'acide spireux anhydre, mais qui manque de toutes les propriétés électronégatives, et qui ne peut être transformé en acide spireux hydraté. Il l'appela provisoirement *parasalicyl ;* mais comme on ne doit pas terminer

par *yl* le nom d'un corps oxygéné, nous l'appellerons *spirine*.

Exposé, dans un appareil distillatoire, à une température de + 180°, le spirite cuivrique prend une couleur verte foncée; puis il commence à se décomposer avec dégagement de gaz acide carbonique, mêlé de gaz oxyde carbonique, mais non d'hydrure carbonique. Peu à peu il passe à la distillation un corps oléagineux, jaune verdâtre, qui ne tarde pas à déposer des cristaux incolores. La température s'élève peu à peu à + 220°, degré qu'elle ne doit pas dépasser; autrement il se formerait des produits empyreumatiques. Le liquide qui a passé à la distillation est de l'acide spireux et de la spirine. Il reste dans la cornue un mélange de spirate cuivreux, $\dot{C}u\,\dddot{S}p$, avec un corps résinoïde.

On sépare le liquide distillé des cristaux par la décantation. Il renferme de la spirine que l'on enlève par la combinaison de l'acide spireux avec la potasse, en l'agitant avec une lessive étendue d'hydrate potassique : la spirine reste non dissoute sous forme de flocons blancs. La liqueur n'en prend qu'une très-petite quantité.

La spirine cristallise en prismes incolores, quadrilatères, à sommet tronqué, paraissant appartenir au système uni et biaxuel. Le liquide distillé donne, par le refroidissement, les cristaux les plus réguliers. Elle fond à + 127° en un liquide jaune opalin, qui se solidifie à + 95° en une masse cristalline rayonnée. A + 180°, elle se sublime en longues aiguilles incolores. Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid; elle cristallise, tant par le refroidissement que par l'évaporation spontanée de la liqueur, sous forme de prismes à 4 pans, qui, exposés à l'air, deviennent légèrement opaques à leur surface. La solution alcoolique est précipitée par l'eau. La spirine ne se dissout pas dans l'hydrate potassique : quand on mêle la solution alcoolique avec de l'hydrate potassique et qu'on la fait ensuite bouillir, on peut séparer la spirine intacte par l'addition de l'eau. Elle se sépare de l'hydrate potassique fondu par la sublimation. Elle se compose de $C^{14}H^{10}O^{3}$, et est par conséquent isomère avec l'acide spireux et l'acide benzoïque anhydres. Les corps halogènes s'y substituent à l'hydrogène, et déterminent la formation de produits de substitution cristallisés. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans coloration; mais par la chaleur la liqueur devient jaune rougeâtre, et rouge à une chaleur plus forte, en

même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Sa solution dans l'acide sulfurique n'est pas précipitée par l'eau : il se produit de l'acide sulfurique copulé, qui donne, avec la baryte, un sel soluble. La spirine est décomposée à chaud par l'acide nitrique; il se dégage du gaz oxyde nitrique, et il se forme les mêmes acides copulés, qui prennent naissance par l'action de l'acide nitrique sur l'acide spireux.

2. Acide spirique (*Acidum spiricum*) (1).

Cet acide fut, en 1838, découvert et analysé par *Piria*. Plus tard, *Procter* trouva, en 1843, qu'on peut l'obtenir par l'action de l'hydrate potassique sur l'huile volatile du *gaultheria procumbens;* enfin *Cahours* fit voir que l'acide spirique existe dans cette huile à l'état de spirate méthylique, et il profita de l'occasion pour en faire une étude plus exacte.

L'huile de *gaultheria procumbens* se rencontre dans le commerce de parfumerie ; elle nous vient de l'Amérique du Nord, sous le nom anglais d'*oil of wintergreen* (huile de vert d'hiver). C'est un mélange d'une huile volatile non acide avec du spirate méthylique. La solution potassique enlève le dernier, et laisse l'huile non dissoute. Après la filtration de la liqueur alcaline et son ébullition, le spirate méthylique se décompose de manière que l'oxyde méthylique prend les éléments de 1 atome d'eau, se transforme en esprit de bois, et passe avec les vapeurs d'eau, pendant que l'acide spirique reste en combinaison avec la potasse. On sépare l'acide spirique en saturant la potasse par l'acide chlorhydrique.

Cette méthode de préparation est assez coûteuse ; mais elle indique le moyen de retirer cet acide tout formé d'une plante vivante.

Il est beaucoup plus avantageux de préparer l'acide spirique par la fusion du spirate potassique avec l'hydrate potassique. A cet effet, on mêle le sel exactement avec une quantité égale d'hydrate potassique sec, et on le chauffe jusqu'à fusion ; le mélange devient d'abord d'un rouge brun, puis il commence à dégager du gaz hydrogène en prenant une teinte plus claire, qui passe enfin

(1) Voyez la note de la page 314.

au blanc. Après le dégagement du gaz hydrogène, on le laisse refroidir. On le dissout ensuite dans l'eau, et on sursature la solution d'acide chlorhydrique : l'acide spirique ne tarde pas à se déposer en petits cristaux légèrement colorés, semblables à l'acide benzoïque. On lave les cristaux dans un peu d'eau froide, et on les dissout dans de l'eau bouillante, où ils deviennent incolores par une cristallisation répétée.

En fondant la salicine avec l'hydrate potassique, on obtient également du spirate potassique. D'après le précepte de *Gerhardt*, on fond d'abord l'hydrate potassique seul ; puis on y ajoute la salicine par petites portions successives, et on agite le mélange. Mais il faut, dans ce cas, employer un grand excès de potasse ; car si la salicine se trouve en excès, il se formera une résine électronégative qui s'unit également à la potasse, et qui, après la dissolution de la masse dans l'eau, est précipitée en même temps par l'acide chlorhydrique. Après quoi on dissout l'acide spirique dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant : la résine reste, et l'acide spirique se dépose par le refroidissement.

On peut encore obtenir l'acide spirique par la fusion de l'hydrate potassique avec l'indigo, le stéaroptène de tonka, et d'autres corps.

L'acide spirique est un acide hydraté, qui, par ses propriétés, ressemble beaucoup à l'acide benzoïque. Il cristallise en prismes incolores, obliques, quadrilatères, d'une saveur douceâtre, dont l'arrière-goût irrite le gosier ; il fond à + 158°, et se sublime, au delà de cette température, sous forme d'aiguilles minces, longues, brillantes. Si l'acide est pur et qu'on n'en dépasse pas le point d'ébullition, il est sublimable sans résidu ; mais s'il est impur et qu'on le chauffe trop fortement, il se décompose en grande partie, en se changeant en un acide oléagineux, *l'acide phanolique*, qui passe à la distillation. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et se dissout bien plus facilement dans l'eau bouillante : par le refroidissement, il cristallise tout à fait comme l'acide benzoïque. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool ; par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, il se dépose en gros prismes rhomboïdaux, réguliers, quadrilatères, ayant 3 à 4 centimètres de long sur 4 à 6 millimètres de large, dans le cas où le volume de la solution est suffisant pour cela. Il est peu soluble à froid dans l'essence de térébenthine, tandis qu'il se dissout dans

5 parties d'essence bouillante : la solution se prend, par le refroidissement, en une bouillie de cristaux.

L'acide spirique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	65,157
Hydrogène.	10	3,866
Oxygène.	5	30,997

Poids atomique : = 1614,08. Formule : $C^{14}H^{10}O^{5} = \dddot{S}p$. L'acide hydraté cristallisé est $= \dot{H}\,\dddot{S}p$; son poids atomique, = 1726,56. Il renferme 6,515 pour cent d'eau.

Les *spirates* ont été encore très-peu étudiés. Plusieurs d'entre eux sont très-solubles et cristallisables. Ceux qui renferment de l'eau de cristallisation la perdent très-difficilement : il faut souvent une chaleur de plus de + 100° pour la chasser. On ne connaît pas de *surspirates* ni de *souspirates*. On reconnaît les spirates : 1° à ce que les acides puissants en séparent l'acide spirique, qui se précipite ou reste non dissous ; 2° à ce que, par la distillation sèche, ils donnent de l'acide phanolique (acide phénylique ou carbolique), qui passe comme une huile, pendant que la base, unie à de l'acide carbonique, reste. Ceci n'est cependant vrai que pour les sels à bases non réductibles, et qui sont capables de retenir l'acide carbonique. Les spirates ont, en outre, la même tendance que les spirites à se décomposer à l'air, dans l'état humide ou en dissolution, et à se colorer au point de devenir enfin noirs.

Spirate potassique, $\dot{K}\,\dddot{S}p$. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à saturer l'acide spirique par le carbonate potassique ; on évapore la solution saline jusqu'à siccité, et on traite le résidu par de l'alcool chaud, qui dissout le spirate potassique, et laisse l'excès de carbonate potassique non dissous. Une partie du sel dissous cristallise par le refroidissement, et le reste forme, par l'évaporation, des aiguilles soyeuses, incolores, contenant 1 atome ou 4,87 pour cent d'eau.

Spirate ammonique, $\dot{A}m\,\dddot{S}p$. On l'obtient en dissolvant l'acide spirique dans de l'ammoniaque caustique bouillante : si la solution est suffisamment concentrée, le sel se déposera, par le refroidissement, en écailles cristallines. Par l'évaporation sponta-

née, il cristallise en aiguilles. Suivant *Cahours*, il contient 1 atome d'eau de cristallisation.

Spirate barytique, $\dot{Ba}\,\dddot{Sp}$. On l'obtient en faisant bouillir l'acide spirique avec du carbonate barytique dans l'eau : l'acide carbonique est chassé, et le sel se dissout. Par l'évaporation de la solution dans le vide, le spirate barytique cristallise en aiguilles courtes, soyeuses. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation, dont la moitié s'en va à + 150°, tandis que l'autre moitié ne se dégage qu'à + 215°.

Le *spirite strontique*, $\dot{Sr}\,\dddot{Sp}$, est très-soluble.

Le *spirate calcique*, $\dot{Ca}\,\dddot{Sp}$, s'obtient comme le sel barytique; il cristallise en beaux octaèdres, quelquefois très-gros, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont pas à + 130°.

Le *spirate magnésique*, $\dot{Mg}\,\dddot{Sp}$, s'obtient d'une manière analogue; il est plus soluble que le sel précédent. Il cristallise, dans le vide, sous forme d'aiguilles concentriques, qui se réunissent quelquefois en une croûte dure. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Le *spirate zincique*, $\dot{Zn}\,\dddot{Sp}$, est très-soluble.

Spirate plombique, $\dot{Pb}\,\dddot{Sp}$. Préparé comme le sel barytique, il cristallise, par le refroidissement, en aiguilles brillantes. Dans les solutions froides, il se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre cristalline, qui, lavée et dissoute dans l'eau bouillante, donne, par le refroidissement, beaucoup de cristaux transparents. Le sel contient 1 atome ou 3,61 pour cent d'eau de cristallisation, qui ne s'en va qu'au-dessus de + 100° : le sel devient par là d'un blanc mat et transparent.

Spirate cuivreux. On l'obtient dans le résidu de la distillation sèche du spirate et du benzoate cuivriques; mais il se trouve alors mêlé à un corps résinoïde, dont on ne peut le débarrasser. Il importe de faire remarquer que l'acide spirique peut provenir de l'acide benzoïque.

Le *spirate cuivrique*, $\dot{Cu}\,\dddot{Sp}$, se précipite sous forme d'une poudre verte.

Le *spirate argentique*, $\dot{A}g\,\ddot{\ddot{S}}p$, se précipite sous forme d'une matière blanche. Il se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles fines, anhydres, translucides, brillantes.

Transformations de l'acide spirique. 1. *Action du chlore et du brôme.* L'action du chlore, et particulièrement celle du brôme, ont été étudiées par *Cahours*. L'acide spirique peut ainsi perdre 1, 2, et, au plus, 3 équivalents d'hydrogène contre autant d'équivalents de brôme. De là, les produits *acide bromospirique*, *acide bibromospirique*, et *acide tribromospirique*.

Acide bromospirique. L'acide spirique s'échauffe par son mélange avec le brôme : il se dégage de l'acide bromhydrique, outre les vapeurs de brôme. On opère le mélange en ajoutant le brôme par petites portions successives. Pour obtenir le produit de substitution inférieur, on ajoute une quantité de brôme insuffisante pour transformer tout l'acide. On lave ensuite le résidu à plusieurs reprises avec de petites quantités d'alcool faible et froid, qui enlève la partie intacte de l'acide, et laisse la partie transformée. On dissout le résidu dans l'alcool bouillant, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée : l'acide bromospirique cristallise en prismes incolores, brillants, assez semblables à ceux de l'acide spirique. Il est peu soluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante, tandis qu'il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Par la chaleur, il fond; mais il ne peut être sublimé, car il se décompose avec dégagement d'acide bromophanolique. L'acide bromospirique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	40,420
Hydrogène.....	8	1,919
Brôme.....	2	38,434
Oxygène.....	5	19,227

Poids atomique : = 2061,90. L'acide hydraté est $= \dot{H} + C^{14} H^{8} Br^{2} O^{5}$; son poids atomique, = 2714,38 ; il renferme 4,144 pour cent d'eau.

L'acide bromospirique donne, avec la potasse, la soude et l'oxyde ammonique, des sels qui sont moins solubles dans l'eau que les spirates correspondants.

Acide bibromospirique. Quand on traite l'acide spirique avec du brôme en excès, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'acide bromhydrique, l'acide bibromospirique prend naissance par l'échange de 2 équivalents d'hydrogène contre du brôme. Il faut le mêler longtemps et intimement avec du brôme, pour être sûr qu'il n'y reste plus rien de l'acide précédent. On chasse ensuite, par l'évaporation, l'excès de brôme, et on dissout l'acide bibromospirique dans l'alcool bouillant, où on l'obtient cristallisé. Mais, pour l'avoir parfaitement pur, il faut le faire cristalliser à différentes reprises; le mieux est donc de le réduire en poudre, de laver cette poudre bien à l'eau froide, et de le dissoudre dans l'ammoniaque caustique bouillante : le sel cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en aiguilles fines, brillantes. On dissout ensuite ce sel dans l'eau bouillante : l'acide en est séparé par l'acide chlorhydrique; on le dissout dans l'alcool, où il cristallise, par l'évaporation spontanée, en prismes courts.

Les cristaux de l'acide bibromospirique sont incolores, ou ayant une faible teinte jaune-rougeâtre. Ils fondent à + 150°, et se décomposent, comme l'acide précédent, par la distillation sèche. L'acide est peu soluble dans l'eau; il est plus soluble dans l'alcool, et le plus dans l'éther. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et sa solution est précipitée par l'eau. Il est décomposé par l'acide nitrique avec dégagement de brôme et formation d'acide picronitrique. A l'état anhydre, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	29,302
Hydrogène.....	6	1,043
Brôme.....	4	55,724
Oxygène.....	5	13,931

Poids atomique : = 3589,12. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + C^{14} H^{6} Br^{4} O^{5}$; son poids atomique, = 3701,6, et son eau, = 3,04 pour cent.

L'acide bibromospirique forme des sels particuliers, moins solubles encore que les bromospirates. Les combinaisons métalliques se précipitent, et sont insolubles.

Le *bibromospirate potassique* peut être obtenu directement avec le spirate potassique. A cet effet, on dissout celui-ci dans l'eau, et

on ajoute à la liqueur le brôme par gouttes, jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre. La solution ne tarde pas à s'échauffer, et, par le refroidissement, elle dépose le bibromospirate potassique cristallin. Dissous dans l'alcool, il cristallise en prismes incolores. On peut en séparer l'acide bibromospirique par l'acide chlorhydrique.

Tribromospirique. En versant du brôme sur de l'acide bibromospirique en poudre dans un flacon, et l'exposant, pendant huit jours, à l'influence directe du soleil, *Cahours* trouva que l'acide, dépouillé des dernières traces de brôme, avait éprouvé un changement. Dissous dans l'eau, cet acide cristallise en petits prismes jaunâtres, durs et très-fragiles : *Cahours* le regarde comme de l'acide tribromospirique $= \dot{H} + C^{14} H^{4} Br^{6} O^{5}$. L'analyse démontre qu'il y a, en effet, une augmentation de brôme, mais elle ne s'accorde pas exactement avec la formule ; ce qu'il attribue à la difficulté de se procurer l'acide entièrement exempt d'acide bibromospirique non altéré.

Cet acide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther. Les tribromospirates alcalins sont très-peu solubles dans l'eau ; ils précipitent le nitrate plombique en jaune, et le nitrate argentique en rouge.

Acides chlorospiriques. En traitant l'acide spirique par le chlore, on obtient des combinaisons correspondantes à celles des acides bromospiriques ; mais il est difficile de se procurer l'acide chlorospirique simple, exempt d'un mélange d'acide bichlorospirique ; c'est pourquoi on ne s'appliqua guère à l'étudier. Le moyen le plus simple de préparer l'acide bichlorospirique consiste à faire arriver du chlore dans une solution de spirate potassique : il se dépose un précipité cristallin gris, qui est du bichlorospirate potassique, dont on peut séparer l'acide par l'acide chlorhydrique. L'acide bichlorospirique ressemble, par son aspect et ses propriétés, parfaitement à l'acide bibromospirique.

2. *Action des acides. a. Acide sulfurique.* Quand on introduit de l'acide spirique pulvérulent dans un flacon où se trouve une capsule contenant de l'acide sulfurique anhydre, on voit que le premier absorbe les vapeurs du dernier : il se réduit ainsi en une masse gommeuse, formant un acide sulfurique copulé, qui est soluble dans l'eau, et qui forme des sels solubles avec la plupart des bases. On ne l'a pas encore analysé. Distillé avec de l'acide sul-

furique, de l'eau et de l'oxyde manganique, l'acide spirique se change en acide formique.

b. Acide nitrique. L'acide nitrique fumant change l'acide spirique, à une douce chaleur, en acide nitro-anilique, et, par l'ébullition, en acide picronitrique.

c. L'acide chlorhydrique et le *chlorate potassique* décomposent l'acide spirique avec violence : il se forme un corps rougeâtre, oléagineux, qui se sépare, et qui renferme du chloranil; il sera décrit plus bas.

3. *Action de l'ammoniaque.* Le spirate ammonique, distillé à une température lentement graduée, dégage de l'eau : 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec 1 atome d'oxygène de l'acide spirique, et il reste l'amide de l'acide spirique $= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$, qui est sublimable à une température plus élevée.

On obtient le même composé en faisant bouillir le spirate ammonique avec de l'alcool et un grand excès d'ammoniaque caustique : il se dépose par le refroidissement. On l'obtient aussi en traitant 1 partie de spirate éthylique ou méthylique par 5 à 6 parties d'ammoniaque caustique : la solution, qui se fait lentement, laisse, par l'évaporation jusqu'à moitié et par le refroidissement, déposer de longues aiguilles jaunes ; on s'en procure une plus grande quantité, mais colorées en brun, quand on continue à évaporer l'eau mère jusqu'à siccité. Par la distillation sèche, le composé donne d'abord un peu d'ammoniaque, puis un liquide oléagineux, qui se solidifie, dans le récipient, en cristaux jaunes de soufre; c'est l'amide de l'acide spirique.

On purifie ce produit en le dissolvant dans l'éther : par l'évaporation spontanée, il cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune pâle, doué d'une odeur particulière d'anis. Il fond facilement, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline ; il peut être distillé sans altération ; il est peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, où il se dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il rougit le papier bleu de tournesol. Avec le chlore et le brôme, il offre des échanges d'hydrogène ; mais on n'a pas encore étudié les combinaisons qui en résultent. L'acide nitrique fumant le change en un corps cristallin, qui n'a pas été non plus examiné. Par l'ébullition avec la potasse caustique, il

donne de l'ammoniaque, pendant que l'alcali se combine avec l'acide spirique rétabli. Sa composition est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	61,31
Hydrogène.	14	5,11
Nitrogène.	2	10,22
Oxygène.	4	23,36

Formule : $NH^2 + C^{14} H^{10} O^4$.

Acide cinnamique (*Acidum cinnamicum*) (1).

Cet acide doit son nom à ce qu'il se produit dans l'huile de cannelle longtemps conservée, où il cristallise. Il ressemble beaucoup à l'acide benzoïque, avec lequel on l'avait généralement

(1) Sources à consulter : *Sur la décomposition de la casse*, par Vauquelin. (Annales de chimie, t. VI, p. 275 ; année 1793.)

Examen chimique de la cannelle blanche, par Petroz et Robinet. (Journal de pharmacie, t. VIII, p. 197.)

Sur un acide cristallisable qui s'est déposé dans l'huile de cannelle, par Dumesnil. (Journal de Schweigger, t. XXI, p. 224.) En allemand.

Sur le dépôt cristallin de l'huile essentielle de cannelle, des clous de girofle et des amandes amères, par C. Grischow. (Annales de Berlin, t. XXIII, p. 154-179 ; année 1822.) En allemand.

Sur les cristaux dans l'huile de cannelle, par Buchner. (Répert. de pharmacie, t. VIII, p. 184-194.) En allemand.

Sur les cristaux qui se forment dans l'huile de cannelle, par Schweinsberg. (Annales de pharmacie, de Geiger, Brandes, etc., t. XXV, p. 86-90.) En allemand.

Sur quelques principes de la cannelle blanche, par Meyer et Reiche. (Annales de Liebig, t. XLVII, p. 234-236.) En allemand.

Sur l'huile de cannelle, par Dumas et Péligot. (Journal de pharmacie, t. IX, p. 545; année 1834. — Annales de chimie et de physique, t. LVII, p. 305-334.)

Sur diverses combinaisons, l'hydrure d'azocinnamyl, l'imbenzyl, etc., par Auguste Laurent. (Revue scientifique, juillet 1842, p. 119.)

Sur l'acide cinnamique, sa composition et ses produits de décomposition, etc., par C. Herzog. (Nouvelles archives de Berlin, t. XVII, p. 72-75. — XX, p. 159-180.) En allemand.

Sur l'acide sulfocinnamique et ses composés, par Herzog. (Journal de chimie pratique, t. XXIX, p. 51-59.) En allemand.

Sur la décomposition de l'acide cinnamique par l'acide nitrique, par Mulder. (Journal de chimie pratique, t. XVIII, p. 253-55.) En allemand.

Sur l'acide nitrocinnamique et les nitrocinnamates, par Mitscherlich. (Journal de chimie pratique, t. XXII, p. 193-199.) En allemand.

confondu, jusqu'à ce que *Dumas* constata la différence par l'analyse, et lui donna le nom qu'il porte. On le retire non-seulement de l'huile de cannelle, mais encore du baume du Pérou, du baume de Tolu, du storax liquide, etc.

On trouve l'acide cinnamique fréquemment, sous forme d'une croûte cristalline, tapissant la paroi intérieure du vase où les droguistes et les pharmaciens conservent l'huile de cannelle. On décante celle-ci, et on enlève la croûte cristalline, qui est imprégnée d'huile de cannelle, dont elle a l'odeur; on la dissout dans une solution de carbonate sodique : l'huile de cannelle se sépare, et est recueillie à part. L'acide cinnamique s'obtient à l'état de précipité, en traitant la solution par l'acide chlorhydrique.

A défaut d'huile de cannelle, on peut, selon *Stenhouse*, employer la résine de storax demi-liquide. A cet effet, on la fait longtemps bouillir avec une solution concentrée d'hydrate sodique; cette opération peut durer jusqu'à deux jours entiers. Après le refroidissement, on étend la liqueur alcaline avec une grande quantité d'eau : il se précipite une combinaison de résine avec la soude. La solution filtrée donne, par l'acide chlorhydrique, de l'acide cinnamique souillé de résine. On peut faire bouillir le précipité de résine sodique à différentes reprises avec une lessive de soude, avant que tout l'acide cinnamique se soit porté sur l'alcali; on traite ensuite la solution comme on vient de l'indiquer.

L'acide cinnamique, souillé de résine et séparé par l'acide chlorhydrique, est dissous dans l'eau bouillante, où il cristallise par le refroidissement.

Suivant *Emil Kopp*, on le prépare encore en faisant bouillir longtemps le baume du Pérou dans un lait de chaux. La chaux se combine avec l'acide cinnamique aussi bien qu'avec la résine, et on obtient un magma jaune brunâtre, qu'on épuise à plusieurs reprises par l'eau bouillante : le cinnamate calcique se dissout, pendant que la chaux résinique reste. La solution laisse, par le

Note sur l'iodure de cinnamyle, par Despan. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 207-210.)

Action du surozyde plombique sur l'acide cinnamique et la salicine, par Stenhouse. (London, Philosoph. magasine; july 1841, p. 38.) En anglais.

Transformation de l'acide cinnamique en acide hippurique, au sein de l'organisme, par L. Erdmann et F. Marchand. (Journal de chimie pratique, t. XXVI, p. 491-498.)

(*Note du traducteur.*)

refroidissement, déposer le cinnamate calcique presque incolore, et c'est de celui-ci que l'on retire l'acide cinnamique, par le moyen de l'acide chlorhydrique ; on le fait cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante.

Un refroidissement très-lent de la solution aqueuse bouillante, ainsi que l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, ou sa formation lente dans l'huile de cannelle, donnent des tables assez grandes d'acide cinnamique, qui appartiennent au prisme rhomboïdal et au système bi et uniaxuel. Le prisme est un peu tronqué aux arêtes obtuses, et si large aux arêtes aiguës, que les cristaux offrent l'aspect de tables. Le prisme a, aux extrémités, deux faces obliques, dont l'une est inclinée vers l'arête aiguë, sous un angle de 95°,25', et l'autre vers l'arête obtuse, sous 13°,10' ; enfin, il a de petites faces de troncature aux arêtes, entre les deux faces terminales. Les cristaux ont les axes parfaits, et parallèles à la troncature de l'arête aiguë. L'acide cinnamique est incolore, inodore, et doué d'une faible saveur, suivie d'un arrière-goût âcre. Il fond, selon *Herzog*, à + 137°, et se prend, à + 135°, en une masse cristalline. A + 290°, il entre en ébullition, et distille en gouttes qui se solidifient dans le récipient ; mais il commence alors à se décomposer. En le maintenant, au contraire, à une température inférieure au point d'ébullition, on peut le sublimer sans altération, ce qui n'a cependant lieu que lentement. On peut l'enflammer à l'air ; il brûle avec une flamme éclairante. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que l'acide benzoïque, tandis qu'il est très-soluble dans l'eau bouillante, où il cristallise en aiguilles, par un prompt refroidissement. Il est assez soluble dans l'alcool.

L'acide cinnamique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	18	77,732
Hydrogène	14	5,022
Oxygène	3	17,246

Poids atomique : 1739,52. Formule : $C^{18} H^{14} O^{3} = \overline{C}m$. L'acide hydraté est $= \dot{H}\,\overline{C}m$; son poids atomique, = 1852,0, et son eau, = 6,075 pour cent.

Cinnamates. Ces sels ont été étudiés par *Herzog*. Les cinnamates alcalins sont très-solubles ; ceux à bases alcalines terreuses sont

peu solubles, et les cinnamates terreux et métalliques sont insolubles. On les reconnaît principalement, 1° à ce que, la base ayant été enlevée par un acide puissant, l'acide reste non dissous, propriété qu'il partage avec plusieurs des acides précédents ; 2° à ce que les cinnamates solubles précipitent les sels ferriques en jaune ; et 3° à ce que l'acide, traité à chaud par l'acide nitrique ou chromique, développe l'odeur de l'huile des amandes amères. Plusieurs des cinnamates, solubles dans l'eau, se dissolvent un peu dans l'alcool.

Cinnamate potassique, $\dot{K}\,\overline{C}m$. Il forme des cristaux qui appartiennent au système bi et uni-axuel. Il renferme 1 atome d'eau, qui s'en va à + 120°. Il décrépite par une chaleur brusque et forte. Il est très-soluble dans l'eau. En dissolvant l'acide cinnamique dans une solution chaude de cinnamate potassique, on obtient, par le refroidissement, un sursel très-peu soluble.

Cinnamate sodique, $\dot{N}a\,\overline{C}m$. Il forme des cristaux à surface mate, et contenant 1 atome d'eau, qui s'en va à + 110°.

Cinnamate ammonique, $\dot{A}m\,\overline{C}m$. On l'obtient le mieux en dissolvant l'acide cinnamique dans de l'ammoniaque caustique chaude ; par le refroidissement, il se dépose sous forme de cristaux isomorphes avec ceux du sel potassique. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation, et est très-peu soluble dans l'eau froide. Il dégage de l'ammoniaque par la fusion, donne un sublimé cristallin, et laisse un résidu résineux. Avec un excès d'acide, on obtient un sursel encore moins soluble.

Cinnamate barytique, $\dot{B}a\,\overline{C}m$. Il se précipite par voie de double décomposition ; mais il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement. Il contient un atome d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 110°.

Cinnamate strontique, $\dot{S}r\,\overline{C}m$. Il ressemble au sel barytique.

Cinnamate calcique, $\dot{C}a\,\overline{C}m$. Il se précipite également par voie de double décomposition. Dissous dans l'eau bouillante, il cristallise en aiguilles renfermant 2 atomes d'eau, qui s'en vont à + 110°.

Cinnamate magnésique, $\dot{M}g\,\overline{C}m$. On l'obtient le mieux en dissolvant le carbonate magnésique dans une solution alcoolique de l'acide cinnamique ; il cristallise par l'évaporation.

Les combinaisons des *terres* proprement dites avec l'acide cin-

namique, forment des précipités qui ne se dissolvent pas dans l'eau bouillante.

Cinnamate ferreux, $\dot{F}e\ \overline{C}m$. Il forme un précipité jaune.

Cinnamate ferrique. Précipité semblable. L'un et l'autre sont peu solubles dans l'eau.

Le *cinnamate cobaltique* et le *cinnamate niccolique* se précipitent avec la couleur propre à ces oxydes cobaltique et niccolique. Ces précipités sont solubles dans l'alcool.

Cinnamate zincique, $\dot{Z}n\ \overline{C}m$. L'acide cinnamique dissout le zinc, à la température de l'ébullition, avec dégagement de gaz hydrogène. Le sel cristallise par l'évaporation; il est assez soluble.

Cinnamate plombique, $\dot{P}b\ \overline{C}m$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline. Il est anhydre, et complétement insoluble dans l'eau. L'alcool en enlève l'acide cinnamique, et laisse un soussel.

Le *cinnamate stannique* et le *cinnamate bismuthique* forment des précipités blancs.

Le *cinnamate cuivrique*, $\dot{C}u\ \overline{C}m$, forme un précipité bleu. L'eau bouillante le décompose en un soussel vert, insoluble, et en un sursel qui reste en dissolution. Par la distillation sèche, il donne, selon *E. Kopp*, de l'acide cinnamique et un corps volatil, la cinnamine, qui sera décrite plus bas. On le sépare par l'alcali, qui dissout l'acide et laisse la cinnamine.

Le *cinnamate mercureux*, $\dot{H}g\ \overline{C}m$, est un précipité blanc.

Cinnamate argentique, $\dot{A}g\ \overline{C}m$. Il forme un précipité blanc et caséeux, qui finit par devenir cristallin. Il a peu de tendance à noircir, et ne se dissout pas dans l'eau bouillante; mais il est un peu soluble dans la liqueur où il s'est précipité.

Cinnamate uranique, $\dddot{U}\ \overline{C}m$. Précipité jaune, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *cinnamate antimonico-potassique* se dépose d'un mélange de cinnamate potassique et de tartrate antimonico-potassique, sous forme de cristaux déliés qui se redissolvent, s'ils restent longtemps dans la liqueur. Ils renferment de l'eau de cristallisation. Le sel donne, par la calcination, un résidu incolore, qui fait effervescence avec les acides, et devient rouge orange par le sulfide hydrique.

Transformation de l'acide cinnamique. 1° *Action des corps halogènes.* En traitant l'acide cinnamique par le chlore, ou le distillant avec une solution d'hypochlorite calcique et d'acide chlorhydrique, on obtient, d'après *Stenhouse*, de l'acide chlorobenzoïque ou bichloro-benzoïque, suivant le degré de l'altération. Le brôme agit d'une manière analogue. Dans ce cas, il se forme en même temps une huile volatile, contenant du brôme ou du chlore, et qui développe, au bout de quelques instants, une odeur d'amandes amères et d'acide spireux. Les différents modes de préparation donnent des produits de composition différente. L'acide nitrique le convertit en acide benzonitrique.

2. *Action des acides.* a. *Acide sulfurique.* L'acide cinnamique forme, avec l'acide sulfurique, un acide copulé, qui fut découvert et étudié par *Herzog*. En dissolvant 1 partie d'acide cinnamique dans 8 à 12 parties d'acide sulfurique de *Nordhausen*, et étendant la solution d'eau, on obtient une petite quantité d'une poudre brune : il n'y a pas de dégagement d'acide sulfureux. Par son mélange avec l'eau, il dégage très-peu de chaleur. On sature la liqueur par le carbonate barytique, et, après la filtration, il reste du cinnamate barytique en dissolution. On peut ensuite, par une addition exacte d'acide sulfurique, précipiter la baryte, et obtenir ainsi l'acide en dissolution ; mais *Herzog* préfère de le précipiter par du sous-acétate plombique, et de décomposer le sel plombique par du sulfure hydrique. On évapore la solution d'abord dans un bain d'eau, puis dans le vide. Elle ne donne pas de cristaux, et se réduit, par la dessiccation, en une masse informe, jaunâtre, supportant + 100° sans rien perdre de son poids. C'est de l'acide sulfo-cinnamique hydraté. Il s'humecte un peu à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; sa solution a une saveur aigrelette. La solution alcoolique, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose l'acide sulfocinnamique en longs prismes translucides, contenant de l'eau de cristallisation (6 atomes ?), qui s'en va dans le vide; les cristaux deviennent par là blancs et opaques. Ils sont déliquescents à l'air; à + 100°, ils perdent leur eau de cristallisation ; au delà de cette température, ils fondent, donnent de l'eau et des vapeurs d'odeur aromatique, pendant qu'il reste un charbon peu combustible, qui brûle cependant sans laisser de résidu.

L'acide sulfo-cinnamique, desséché à + 100°, a été trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	47,372
Hydrogène.....	16	3,498
Oxygène.....	4	14,014
Acide sulfurique.....	2	35,116

Poids atomique : = 2854,33. Cette composition représente, de prime abord, 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome d'acide cinnamique, et 1 atome d'eau. Cependant ce n'est pas là sa véritable composition. Par sa saturation avec une base, l'acide en prend 2 atomes, et perd 2 atomes d'eau. En ôtant à $C^{18} H^{16} O^{4}$ 2 atomes d'eau, il reste $C^{18} H^{12} O^{2}$: 1 atome d'acide sulfurique anhydre s'est combiné avec 1 atome d'eau formée aux dépens des éléments de l'acide, et l'oxyde, ainsi formé, s'est uni à 2 atomes d'acide sulfurique hydraté ; de là la formule : $C^{18} H^{12} O^{2} + 2 \dot{H} \dddot{S}$. Quand l'acide se combine avec les bases pour former des sels neutres, ces deux atomes d'eau sont échangés contre 2 atomes de base, et le sel se compose de 2 atomes de sulfate, copulés avec 1 atome de $C^{18} H^{12} O^{2}$. On peut toujours demander si l'acide ne serait pas $= C^{9} H^{6} O + \dot{H} \dddot{S}$? Mais l'état de nos connaissances ne permet pas à cet égard de réponse précise.

Herzog constata que l'acide nitrique n'agit pas à froid sur l'acide sulfo-cinnamique. Mais déjà, à + 50°, il se développe beaucoup de gaz oxyde nitrique, sans la moindre formation d'huile d'amandes amères. Dans la liqueur chaude il se montre de petites paillettes cristallines, qui disparaissent par le refroidissement et réapparaissent par l'application de la chaleur. L'acide, ainsi traité, ne donne pas cependant de sulfate barytique par le chlorure barytique. Dans ce cas, l'acide nitrique exerce son action sur la copule, dont la composition s'altère ; mais le nouveau corps reste en combinaison avec l'acide sulfurique. Cet acide copulé n'a pas été examiné davantage.

Sulfocinnamates. L'acide sulfocinnamique produit des sels neutres et des sursels. La formule des sels neutres (en désignant par $\dot{R}$ la base) est $= C^{18} H^{12} O^{2} + 2 \dot{R} \dddot{S}$; et celle des soussels, $= C^{18} H^{12} O^{2} + \dot{H} \dddot{S} + \dot{R} \dddot{S}$.

Le *sulfocinnamate potassique* s'obtient en saturant l'acide sulfocinnamique par le carbonate potassique, ou en décomposant le sel barytique par le sulfate potassique. Il se réduit, par la dessic-

cation, en une masse informe qui s'humecte à l'air, sans devenir liquide. Il est complétement neutre et très-soluble dans l'eau, aussi bien que dans l'alcool. Après la dessiccation dans le vide, il contient 1 atome ou 2,95 pour cent d'eau. Mêlée avec 1 atome d'acide, ou traitée par de l'acide chlorhydrique, sa dissolution laisse déposer le *sursel potassique* en aiguilles fines, entrelacées, également solubles dans l'alcool.

Sulfocinnamates barytiques. Le sel *neutre* se dépose, par l'évaporation de la liqueur, sous forme d'une croûte saline irrégulière, contenant 2 atomes ou 4,8 pour cent d'eau; une fois déposée, cette croûte est presque insoluble dans l'eau. Le sulfocinnamate neutre perd son eau à + 100°. Le *sursel* s'obtient en faisant bouillir le sel précédent avec un peu d'acide nitrique; par le refroidissement, il se dépose en belles aiguilles cristallines, déliées, contenant 2 atomes ou 5,7 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°. Le sel prend alors un aspect mat; il ne s'altère pas à l'air, et il se dissout difficilement tant dans l'eau que dans l'alcool.

Le *sulfocinnamate argentique* s'obtient en décomposant le sel barytique par le sulfate argentique, et évaporant la liqueur dans le vide : il reste sous forme d'une masse amorphe, brillante, cassante, qui se dissout dans l'eau, dans l'acide nitrique et l'ammoniaque. Sa solution ne supporte pas l'évaporation par la chaleur : arrivée à un certain degré de concentration, elle se prend en une masse gélatineuse.

b. Action de l'acide nitrique. L'acide cinnamique éprouve des changements divers de la part de l'acide nitrique. Sans l'application extérieure de la chaleur, l'acide nitrique agit à peu près comme l'acide sulfurique : il se forme 1 atome d'eau aux dépens des éléments de l'acide cinnamique, et la copule, qui se trouve dans l'acide sulfocinnamique, entre en combinaison avec 1 atome d'acide nitrique hydraté, pour former :

L'acide nitrocinnamique. Cet acide fut découvert par *Mitscherlich*, qui l'a aussi étudié et analysé. On l'obtient en dissolvant 1 partie d'acide cinnamique dans 8 parties d'acide nitrique exempt d'acide nitreux. La température s'élève par là à + 40°, et par le refroidissement la liqueur se prend en une masse de cristaux. On peut aussi le préparer en broyant ensemble l'acide cinnamique et l'acide nitrique pur dans un mortier entouré d'un mélange réfrigérent. Il faut prendre garde que la température ne s'élève pas à

+ 60°, autrement le nouveau composé serait détruit par l'acide nitrique : il se dégage du gaz oxyde nitrique, et d'autres produits commencent à se former. La combinaison s'effectue d'ailleurs sans le moindre indice de décomposition de l'acide nitrique. Suivant *Mitscherlich*, la même chose a lieu dans la formation de l'acide nitrobenzoïque ; et la composition de ces acides montre qu'il doit en effet en être ainsi.

Les cristaux de l'acide nitro-cinnamique sont si déliés, qu'on ne saurait en déterminer la forme. L'acide est blanc, avec une teinte jaunâtre. Il fond à + 270°, bout à quelques degrés au-dessus, et se décompose. Il est si peu soluble dans l'eau froide, que l'on peut le laver sans perte, pour le dépouiller d'un mélange d'acide nitrique. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, mais la partie non dissoute n'y entre pas en fusion. A + 20°, il exige 327 parties d'alcool pour se dissoudre ; il se dépouille par là aisément de tout mélange d'autres acides semblables ; car l'acide nitrobenzoïque exige, pour le dissoudre, son poids d'alcool ; l'acide benzoïque en exige 1,96 parties, et l'acide cinnamique 4,2 parties. L'acide nitrocinnamique se dissout un peu par l'ébullition dans l'acide chlorhydrique, mais il ne se décompose pas. Par l'acide nitrique bouillant, il se change en acide nitro-benzoïque.

L'acide nitrocinnamique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	18	58,736
Hydrogène	12	3,253
Oxygène	2	8,688
Acide nitrique	1	29,323

Poids atomique : = 2302,10. L'acide hydraté est : $= \dot{H}\dddot{N} + C^{18} H^{12} O^{2}$. Son poids atomique est : = 2414,58, et son eau, = 4,658.

Conservé à la lumière du jour, il prend une teinte rouge dans les points frappés par la lumière.

C'est un acide faible ; cependant il forme des sels neutres. Les nitrocinnamates détonent par la chaleur, et donnent, par la distillation avec de la chaux en excès, de l'huile et de la résine empyreumatiques, d'où l'on peut, par la rectification, séparer un corps oléagineux qui paraît contenir de la benzine, mais qui est un mélange de plusieurs huiles ayant des points d'ébullition différents.

Les nitrocinnamates alcalins sont très-solubles. Le nitrocinnamate ammoniacal perd sa base par l'évaporation. Les autres sels sont peu solubles : ils sont précipités par voie de double décomposition, à l'exception du sel magnésique, qui ne se dépose qu'au bout de quelque temps, sous forme de groupes cristallins mamelonnés.

Bouilli dans un vase distillatoire avec l'acide nitrique, l'acide cinnamique se décompose avec dégagement de gaz oxyde nitrique : de l'huile d'amandes amères distille avec les vapeurs, en même temps qu'il se forme, dans la liqueur, de l'acide nitrobenzoïque qui reste dans la cornue. On ne sait pas exactement comment cette transformation s'opère. La composition de l'acide cinnamique est telle, que 4 atomes de cet acide peuvent se partager en 2 atomes d'acide benzoïque et 3 atomes d'huile d'amandes amères : ce partage pourrait s'effectuer comme une suite de la tendance de l'acide nitrique à former de l'acide nitrobenzoïque. Mais, dans ce cas, l'acide nitrique ne devrait pas se décomposer en développant du gaz oxyde nitrique.

3. *Action du suroxyde plombique.* Quand on mêle l'acide cinnamique exactement avec le suroxyde plombique, et qu'on fait bouillir le mélange avec de l'eau dans un vase distillatoire, il passe de l'huile d'amandes amères, et il se forme du benzoate plombique dans la liqueur. Par un mélange de bichromate potassique, d'acide sulfurique, d'eau et d'acide cinnamique, on obtient de l'acide benzoïque, pendant qu'il passe de l'huile d'amandes amères à la distillation.

4. *Action de l'ammoniaque.* Le cinnamate éthylique, sur lequel on verse, dans un flacon, six à huit fois son poids d'ammoniaque caustique, se change lentement en une poudre blanche, que l'on regarde comme une amide de l'acide cinnamique, $= NH^2 + C^{18}H^{14}O^2$. Mais on ne l'a pas examinée de plus près.

Acide myroxylique (*Acidum myroxylicum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1839, par *Plantamour*, qui lui donna

(1) Voyez : *Sur le baume du Pérou,* par Phil. Plantamour. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 329-33.)

Suite des recherches sur le baume du Pérou. (Annales de Liebig, t. XXX, p. 341.)

(*Note du traducteur.*)

le nom d'acide *carbobenzoïque*, supposant que sa composition ne diffère de celle de l'acide benzoïque que par 1 atome de carbone en plus. Mais, par un contrôle plus exact des analyses précédentes, il trouva que cet acide renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus que l'acide benzoïque.

Le nom d'acide myroxylique vient de *myroxylon*, genre de l'arbre qui produit le baume du Pérou, d'où l'on retire cet acide.

On agite l'huile du baume du Pérou (dont il sera question ailleurs) à froid, avec une solution alcoolique concentrée d'hydrate potassique : le mélange se prend en une masse savonneuse, d'une odeur agréable. En étendant la combinaison de beaucoup d'eau, il se sépare un liquide oléagineux, qui est, selon *Plantamour*, du cinnamate éthylique. On distille ensuite le mélange jusqu'à presque siccité : le cinnamate éthylique, et une autre huile volatile, passent avec l'eau dans le récipient. Il reste dans la cornue du cinnamate et du myroxylate potassiques, mêlés avec un excès de potasse. Par la dissolution dans l'eau, il se sépare une plus grande quantité encore d'huile volatile, qu'on éloigne : une partie se dissout avec les sels dans l'eau, et on peut, par la distillation, la séparer de la liqueur, et l'obtenir dans le récipient.

On décompose ensuite la masse saline qui reste dans la cornue par l'acide chlorhydrique : les acides restent non dissous, sous forme d'une masse caséeuse; on la laisse égoutter, on la lave à différentes reprises dans l'eau froide, et on l'exprime. On la dissout ensuite dans l'eau bouillante : l'acide cinnamique se dépose par le refroidissement, pendant que l'acide myroxylique reste avec un peu d'acide cinnamique dans la liqueur : par l'évaporation, l'acide cinnamique se dépose en écailles fines; puis, par une réduction suffisante de la liqueur à l'aide de l'ébullition, l'acide myroxylique cristallise, par le refroidissement, en choux-fleurs. Il est cependant préférable de dessécher la masse, et d'en sublimer l'acide entre + 120° et + 150° : l'acide myroxylique seul se volatilise, pendant que l'acide cinnamique reste.

L'acide myroxylique cristallise, tant par la sublimation que par la dissolution, en grains incolores, qui se réunissent en choux-fleurs. Il est inodore, et d'une saveur peu acide, mais un peu âcre. Il fond à + 105°, et bout à + 205°; on peut le sublimer à une température beaucoup plus basse. Il est bien plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque; il se dissout très-facilement dans l'al-

cool et l'éther. A l'état anhydre, en combinaison avec les bases, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	15	75,036
Hydrogène.	12	4,986
Oxygène.	3	19,978

Poids atomique : 1501,68 ; formule : $= C^{15} H^{12} O^{3} = \overline{M}x$. L'acide cristallisé est : $= \dot{H}\,\overline{M}x$; son poids atomique, $= 1614,16$, et son eau, $= 6,968$ pour cent.

Myroxylates. Plantamour n'a analysé que quatre de ces sels, et cela en grande partie dans le but d'arriver à déterminer la composition de l'acide.

Myroxylate barytique, $\dot{B}a\,\overline{M}x$. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en mamelons ou en globules transparents. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Myroxylate calcique, $\dot{C}a\,\overline{M}x$. Il cristallise, et renferme 1 atome d'eau de cristallisation, qui ne s'en va pas à + 100°.

Myroxylate plombique, $\dot{P}b\,\overline{M}x$. Il est soluble dans l'eau, et se précipite comme le sel barytique. Il est anhydre.

Myroxylate argentique, $\dot{A}g\,\overline{M}x$. Il forme un précipité blanc et floconneux. Il est anhydre. On n'a pas encore examiné les transformations de cet acide.

Acide ulmarique (*Acidum ulmaricum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Loewig* et *Weidmann*. Il se trouve dans les fleurs du *spiræa ulmaria*, la même plante qui, comme nous avons vu, donne, par sa distillation avec l'eau, l'acide spireux. Ils l'appelèrent *spiréine*, ne tenant aucun compte de ses propriétés électro-négatives.

Voici la méthode de préparation indiquée par ces chimistes.

(1) *Sur la spiréine (acide ulmarique), le principe colorant jaune des fleurs de la reine des prés*, par Loewig et Weidmann. (Journal de chimie pratique, t. XIX, p. 236-241.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

On dessèche les fleurs du *spiræa ulmaria*, et on les épuise par l'éther; on chasse la plus grande partie du liquide par la distillation : il se dépose une poudre jaune, qui est l'acide ulmarique impur.

La dissolution aqueuse renferme un acide cristallisable, qui paraît être de l'acide spirique; mais elle ne donne pas de trace d'acide spireux; elle renferme, en outre, un acide appartenant à la classe des acides de la noix de galle. La solution aqueuse est surnagée d'une matière grasse verte, mêlée avec les huiles volatiles non acides des fleurs.

La poudre jaune se dissout dans l'alcool bouillant; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose de la cire, une matière grasse et de la chlorophylle, que l'on sépare par le filtre; puis on abandonne la solution alcoolique à l'évaporation spontanée. L'acide reste sous forme d'une poudre jaune, qui présente, sous le microscope, des cristaux aciculaires, déliés, jaunes. Pour l'obtenir pur, il faut le redissoudre à différentes reprises dans l'alcool, et le soumettre à l'évaporation spontanée.

L'acide ulmarique, ainsi obtenu, est jaune et cristallin. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution concentrée est verdâtre; étendue d'eau, elle devient d'un jaune pur. Ces solutions rougissent le papier de tournesol. D'après l'analyse de *Loewig* et *Weidmann*, l'acide jaune pulvérulent se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	15	58,485
Hydrogène.	16	5,182
Oxygène.	7	36,333

Poids atomique : = 1926,64.

On peut le combiner avec l'oxyde plombique, pour former un sel : $= 2\,\dot{P}b + C^{15}\,H^{16}\,O^{7}$; mais on ignore encore si l'acide, aussi bien que le sel plombique, renferment de l'eau, et quelle en serait la quantité.

Ulmarates. L'acide ulmarique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, et forme des sels dont la solution est jaune : l'acide ulmarique peut être précipité sans altération par d'autres acides. Les ulmarates en dissolution absorbent l'oxygène de l'air :

il est difficile de les obtenir intacts par l'évaporation de la liqueur. La solution alcoolique de l'acide ulmarique donne des précipités jaunes avec l'eau de baryte, une solution alcoolique d'acétate plombique, et le sulfate aluminique. Le sulfate zincique y produit un précipité jaune, quand on y ajoute un peu d'ammoniaque. En versant goutte à goutte une solution d'acide ulmarique dans une solution aqueuse d'acétate plombique, on obtient un précipité rouge carmin, qui devient presque noir par la dessiccation. L'acétate cuivrique précipite la liqueur en vert pré, le nitrate mercureux en jaune brun devenant de plus en plus foncé, et le nitrate argentique en noir : ce précipité n'est pas dissous par l'ammoniaque. Les chlorures aurique et platinique ne sont pas altérés par là; le tartrate ammonico-potassique donne un précipité jaune.

Transformations de l'acide ulmarique. 1. Nous avons déjà dit que l'acide ulmarique, dans les ulmarates, est décomposé par l'oxygène de l'air; mais on ne connaît pas encore les produits qui en résultent.

2. *Action des corps halogènes.* On n'a étudié que l'action du brôme. En contact avec l'acide ulmarique, le brôme donne lieu à un dégagement d'acide bromhydrique : l'acide ulmarique paraît se transformer en un mélange de plusieurs corps. Quand on y verse de l'eau, il se colore en rouge rose. L'alcool froid le colore en rouge cerise. En épuisant le résidu que laisse l'alcool froid par l'alcool bouillant, on obtient un corps jaune en dissolution, et une matière jaune, insoluble dans l'éther, qui reste : traitée par une plus grande quantité de brôme, cette matière devient rouge et soluble dans l'alcool.

3. *Action des acides.* L'*acide sulfurique* concentré, froid ou tiède, dissout l'acide ulmarique en jaune foncé; l'eau l'en précipite sans altération. A une température plus élevée, il se dégage de l'acide sulfureux, pendant que les deux acides se décomposent réciproquement. Par un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde manganique, l'acide ulmarique se change en acide carbonique et acide formique.

L'*acide nitrique* dissout l'acide ulmarique en rouge, et l'eau l'en précipite, en grande partie, sans altération. Quand on fait bouillir la solution de l'acide ulmarique dans l'acide nitrique, l'eau n'y produit plus aucun précipité; mais la liqueur, soumise à l'évaporation, devient incolore, de rouge qu'elle était. Après l'évaporation

de la liqueur incolore dans un bain d'eau, jusqu'à siccité, il reste un acide jaune clair, qui est insoluble dans l'eau. On n'a pas cherché si c'est un acide copulé d'acide nitrique. La dissolution n'est pas précipitée par les sels métalliques et terreux, à l'exception du nitrate mercureux, qui y produit un précipité jaune. L'acétate plombique précipite en jaune l'ulmarate ammonique.

L'*acide chlorhydrique* bouillant dissout très-faiblement l'acide ulmarique, sans l'altérer.

Loewig et *Weidmann* admettent encore une autre métamorphose de l'acide ulmarique : les fleurs du *spiræa ulmaria* renferment un principe qui, par la distillation avec l'eau, transformerait l'acide ulmarique en acide spireux. Nous donnerons plus bas des exemples remarquables de cette sorte de métamorphose. Ces chimistes pensent, d'après cela, qu'avant la distillation on n'obtient point d'acide spireux en traitant les fleurs par l'alcool.

Acide diptérique (*Acidum diptericum*) (1).

Cet acide existe dans les fèves de tonka, fruits du *dipterix odorata*. Il y a été découvert par *Boullay* et *Boutron-Charlard*. Plus tard, on l'a trouvé dans les fleurs du *trifolium melilotus* et de l'*asperula odorata*. On le prit d'abord pour une essence solide; de là les noms de stéaroptène de tonka, camphre de tonka, etc. Ceux qui l'avaient découvert l'appelèrent *coumarine*, d'après le nom latino-barbare *coumarouna*, qu'Aublet voulait donner au genre *dipterix*.

La fève de tonka se rencontre dans le commerce de la parfumerie; c'est de là qu'on l'extrait le plus abondamment. A cet effet, on la coupe en tranches minces, qui souvent se couvrent déjà de cristaux blancs purs d'acide diptérique. On fait ensuite macérer ces tranches dans l'alcool froid de 0,833, qu'on renouvelle jusqu'à l'extraction complète de l'acide. On chasse l'alcool par la distilla-

(1) Voyez : *Examen chimique de la fève de tonka*, par Bollay et Boutron-Charlard. (Journal de pharmacie, t. XI, p. 480-487.)

Recherches sur la coumarine du stéaroptène des fèves de tonka, par Delalande. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. VI, p. 343-352.)

Présence de la coumarine dans l'aspérule odorante, par Kosmann. (Journal de pharm., nouvelle série, t. V, p. 393-396.)

(*Note du traducteur.*)

tion jusqu'à un faible résidu, et on abandonne celui-ci à l'évaporation spontanée : l'acide se dépose en petits cristaux jaunâtres, que l'on décolore par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Un autre mode de préparation consiste à traiter les fleurs du *trifolium melilotus* et de l'*asperula odorata* par l'alcool; mais l'acide se trouve alors mêlé, dans la liqueur, avec beaucoup d'autres matières. On chasse l'alcool par la distillation, on évapore le résidu à une douce chaleur jusqu'à siccité, et on le fait bouillir avec l'eau dans laquelle l'acide diptérique se dissout. On agite ensuite cette solution avec de l'éther, qui, selon *Bleibtreu,* dissout l'acide en laissant les autres matières non dissoutes ; enfin, après la distillation de l'éther, l'acide reste.

L'acide diptérique est incolore, et cristallise en aiguilles brillantes, quadrilatères, ou en prismes courts à quatre pans, à sommet dièdre. Il a une odeur aromatique agréable, et une saveur piquante et chaude. Il est assez compacte, à cassure lisse, et plus lourd que l'eau. A + 50°, il fond en un liquide clair, incolore, et se prend en cristaux par le refroidissement. Dans un vase distillatoire, il bout à + 270°, et se sublime en cristaux sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide, et exige, selon *Buchner*, 400 parties d'eau à 15°, et 45 parties à + 100°, pour se dissoudre. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions ne manifestent aucune réaction acide ni alcaline. Il est soluble dans les huiles grasses et volatiles.

L'acide diptérique a été analysé par *Delalande* et *Bleibtreu,* qui sont arrivés chacun à des résultats différents :

	Delalande.		*Bleibtreu.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	18	73,506	18	74,808
Hydrogène. . .	14	4,749	12	4,098
Oxygène.	4	21,745	4	21,894

La première analyse donne pour poids atomique : 1839,52 , et la dernière , 1827,04. Ces deux résultats diffèrent l'un de l'autre par 1 équivalent d'hydrogène ; que le premier renferme en plus. On ignore, au reste, si l'acide cristallisé contient, ce qui est probable, 1 atome d'eau de combinaison.

L'acide diptérique ne rougit pas le papier de tournesol, mais il

se combine avec les bases, et, en les saturant, il perd tout à fait son odeur. La solution de diptérate potassique est jaune ; les acides forts en séparent l'acide diptérique incolore, conservant ses propriétés premières. La solution aqueuse de l'acide diptérique ne trouble aucun des sels métalliques qu'on a jusqu'à présent essayés. On n'a pas étudié les réactions du diptérate potassique. Les diptérates sont donc entièrement inconnus.

Suivant *Delalande*, l'acide diptérique se dissout à chaud dans une solution chlorhydrique de chlorure antimonique : la liqueur, qui est jaune, dépose, par le refroidissement, une masse cristalline jaune serin qui, d'après les analyses, se compose de 1 atome d'acide diptérique combiné avec 1 atome de chlorure antimonique, $\overline{Sb}\,\overline{Cl}^3$. Dépouillée de l'eau mère par l'expression et mêlée avec un peu d'eau, elle se dissout d'abord en un liquide épais, qui se trouble ensuite, et dépose de l'oxyde antimonique, mêlé de cristaux fins d'acide diptérique. La combinaison est détruite par la chaleur ; mais on n'en a pas encore étudié les produits.

Transformations de l'acide diptérique. 1. *Action des corps halogènes.* Le chlore et le brôme l'attaquent également. Il se forme des composés incolores, cristallins, qui n'ont pas encore été examinés. Traité par une solution alcoolique d'iode, l'acide diptérique se change en un corps cristallin d'un vert antique, qui réfléchit une lumière jaune.

2. *Action de l'acide nitrique.* Cet acide agit autrement à chaud qu'à froid. Introduit par petites portions successives dans l'acide nitrique froid fumant, l'acide diptérique se dissout, presque instantanément, sans dégagement de gaz, et avec une faible élévation de température. Étendue d'eau, la solution dépose un composé blanc floconneux, que *Delalande* appelle *nitrocoumarine*, qui se compose de $C^{18}H^{12}N^2O^8$, réductible peut-être à $\dot{H}\dddot{N} + C^{26}H^{10}O^4$. Selon *Bleibtreu*, ce composé renferme 1 équivalent d'hydrogène de moins que *Delalande* ne l'a indiqué, et il est $= C^{18}H^{10}N^2O^8$. Il se dissout dans l'alcool bouillant, et cristallise en aiguilles blanches, brillantes. A une chaleur ménagée, on peut le sublimer sans altération. Il se combine avec une lessive potassique froide, et les acides l'en séparent intact. Chauffé avec de l'hydrate potassique jusqu'à la fusion, il se décompose avec dégagement d'ammoniaque ; la couleur de la masse devient d'un bleu de plus en plus foncé. Quand

on la dissout dans l'eau et que l'on sature l'alcali par un acide, il se précipite un corps couleur de kermès.

Bouilli avec de l'acide nitrique, de concentration ordinaire, l'acide diptérique se change en acide picronitrique, en même temps qu'il se dégage du gaz oxyde nitrique. L'acide picronitrique se trouve quelquefois mêlé au produit précédent, surtout si l'on n'a pas la précaution de refroidir l'acide nitrique, pour éviter une élévation trop forte de température, par suite de la dissolution de l'acide diptérique.

3. *Action de la potasse caustique.* Bouilli longtemps avec une lessive extrêmement concentrée d'hydrate potassique, l'acide diptérique se convertit en acide coumarique, que l'on va décrire. Le même changement s'obtient par la fusion avec l'hydrate potassique : mais il ne s'arrête pas là ; il se développe bientôt une vapeur aromatique, combustible, en même temps que la masse devient d'abord jaune, puis très-rapidement blanche. L'acide se trouve alors transformé en acide spirique, que l'on peut retirer du spirate potassique par les moyens ordinaires.

Acide coumarique (*Acidum cumaricum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Delalande,* qui l'obtint par l'ébullition de l'acide diptérique avec l'hydrate potassique. Le mode de préparation consiste à faire bouillir l'acide diptérique avec une lessive de potasse fortement concentrée. Selon *Delalande*, il se produit, dans cette opération, de l'hydrogène ; mais *Bleibtreu*, qui répéta ces expériences, déclare qu'il n'y a pas de gaz hydrogène mêlé avec les vapeurs d'eau. Après la transformation de l'acide diptérique, on étend la masse d'eau, et on sursature l'alcali par l'acide chlorhydrique : l'acide coumarique se dépose en lames brillantes, translucides ; on les lave d'abord avec un peu d'eau froide, puis on les dissout dans l'eau bouillante pour les faire cristalliser de nouveau.

Les cristaux de l'acide coumarique se font remarquer par leur éclat. Ils sont parfaitement incolores. L'acide a une saveur amère, il est inodore ; ce n'est que par la chaleur qu'il donne une vapeur

(1) Voyez : *Recherches sur la coumarine,* par Bleibtreu. (Annales de Liebig, t. IX, p. 177.)

(*Note du traducteur.*)

irritante comme celle de l'acide benzoïque. Il ne peut pas être sublimé sans altération : il se change, par la distillation, en un corps acide oléagineux qui peut s'unir aux alcalis, et qui colore en rouge les sels ferriques, comme le fait l'acide spireux. Au reste, on ne l'a pas étudié davantage.

D'après les expériences concordantes de *Delalande* et *Bleibtreu*, l'acide coumarique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	69,717
Hydrogène.....	14	4,503
Oxygène.....	5	25,780

Poids atomique : = 1939,52. L'acide cristallisé est : $= \dot{H} + C^{18} H^{14} O^{5}$; poids atomique : = 2052,00 ; eau : = 5,481 pour cent. Il est donc à l'acide cinnamique ce que l'acide spirique est à l'acide benzoïque : le rapport est le même. Selon *Delalande*, il provient de l'acide diptérique par l'oxydation aux dépens de l'eau : 1 atome d'oxygène est absorbé par l'acide, pendant qu'il se dégage 1 équivalent d'hydrogène. Suivant *Bleibtreu*, l'acide coumarique provient de ce que 1 atome d'acide diptérique s'unit aux éléments de 1 atome d'eau ; mais comme l'acide diptérique cristallisé renferme 1 atome d'eau chimiquement combiné, l'acide anhydre prend les éléments de 2 atomes d'eau.

Les *coumarates* n'ont pas été étudiés. L'acide coumarique forme avec les alcalis des sels neutres, qui précipitent le nitrate argentique en jaune ; le précipité est $= \dot{A}g + C^{18} H^{14} O^{5}$. C'est par l'analyse du coumarate argentique qu'on est parvenu à déterminer la composition de l'acide anhydre.

On n'a pas étudié les transformations de l'acide coumarique.

Acide benzilique (*Acidum benzilicum*) (1).

On retire cet acide d'un produit de transformation de l'huile

(1) *Sur le benzoyl, la benzimide ;* etc., par A. Laurent. (Annales de chimie, t. LIX, p. 397 ; LX, p. 215 ; LXVI, p. 181.)

Documents pour servir à la connaissance de quelques composés de la série benzoïlique, par M. Zinin. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 329.)

(*Note du traducteur.*)

d'amandes amères, appelé *benzile*, et qui a tout à fait la même composition que l'oxyde benzoïque. Le benzile, ainsi que l'acide qui en dérive, furent découverts par *Laurent*, qui prit l'acide benzilique pour de l'acide benzoïque. Mais *Zinin*, qui, plus tard, étudia cet acide sous la direction de *Liebig*, le reconnut pour un acide particulier, et lui donna le nom d'*acide benzilique*.

On obtient l'acide benzilique en dissolvant le benzile, à la température de l'ébullition, dans une solution alcoolique assez concentrée d'hydrate potassique. La solution devient d'un bleu violet. On continue l'ébullition jusqu'à ce que la couleur ait disparu. On ajoute le benzile par petites portions, et on en cesse l'addition encore avant la disparition de la réaction alcaline de la liqueur. On évapore le liquide jusqu'à siccité dans un bain d'eau, et on place le sel sous une cloche, que l'on remplit d'une atmosphère de gaz acide carbonique, pour enlever l'excès d'alcali à l'état de carbonate. On sépare ensuite le benzilate potassique par l'alcool, qui le dissout; on chasse l'alcool par la distillation; on dissout le sel coloré dans l'eau; on décolore la solution par le charbon animal, et on évapore la solution filtrée jusqu'à cristallisation.

On dissout le sel potassique dans un peu d'eau, et on verse la solution goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique étendu bouillant, dont on emploie une quantité plus grande qu'il ne faut pour saturer la potasse du sel : l'acide benzilique se précipite dans le premier moment, mais il ne tarde pas à se redissoudre, et cristallise de nouveau par le refroidissement; il en reste un peu en dissolution.

L'acide benzilique hydraté cristallise en longues aiguilles transparentes; il fond à + 120° en un liquide incolore, sans perdre d'eau, et à quelques degrés au-dessus de cette température il devient rouge, en dégageant des vapeurs violettes qui se condensent, dans le récipient, en une huile rouge carmin. Il reste dans la cornue un charbon poreux. Chauffé à l'air, il répand une odeur particulière, puis s'enflamme, et brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant un résidu charbonneux. Il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. La solution alcoolique a une saveur amère, presque métallique. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une belle couleur cramoisi foncé. Cette cou-

leur disparaît par l'addition de l'eau, et elle réapparaît par la concentration.

Zinin a analysé, dans le laboratoire de *Liebig*, l'acide benzilique et le benzilate argentique. Cet acide anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	28	76,747
Hydrogène.....	22	5,009
Oxygène.....	5	18,244

Poids atomique : $= 2740,64$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + C^{28} H^{22} O^5$; son poids atomique, $= 2863,12$; et son eau, 3,942 pour cent. Pour former cet acide, 2 atomes de benzile $= 2 (C^{14} H^{10} O^2)$ s'unissent aux éléments de 1 atome d'eau ; de là, 1 atome d'acide benzilique. On peut le considérer comme une combinaison de 1 atome d'acide benzoïque avec 1 atome d'huile d'amandes amères, $= C^{14} H^{10} O^5 + C^{14} H^{12} O^2$.

Benzilates. On n'a encore étudié que trois de ces sels.

Le *benzilate potassique* forme des cristaux incolores, translucides, dont la forme exacte reste encore à déterminer. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il ne se dissout pas dans l'éther. Une solution aqueuse, concentrée, bouillante, se prend, par le refroidissement, en une masse de tables minces, étroites. Le sel ne renferme pas d'eau, fond à + 200°, et se solidifie par le refroidissement. Par la distillation sèche, il donne une huile volatile, incolore, ayant l'odeur de la naphthaline. Cette huile peut être distillée de nouveau sans altération ; elle est insoluble dans l'eau, et se dissout, au contraire, facilement dans l'alcool. Il reste dans la cornue un mélange de charbon et de carbonate potassique.

Le *benzilate plombique* est blanc, pulvérulent, cristallin, et un peu soluble dans l'eau bouillante ; il est anhydre, fond, au-dessus de + 100°, en un liquide rouge, et fournit, par la distillation sèche, la même huile rouge que l'acide.

Le *benzilate argentique* est une poudre blanche, cristalline, un peu soluble dans l'eau chaude ; il est anhydre, et ne perd rien de son poids à + 100°, mais il bleuit à cette température, et devient rouge carmin par une chaleur plus forte, en même temps qu'il se dégage des vapeurs rouges violettes.

L'huile rouge, que l'on obtient par la distillation de l'acide, peut

être distillée de nouveau sans altération. Elle est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool, et de sa solution alcoolique elle est précipitée intacte par l'eau. Par la potasse et l'ammoniaque, la couleur rouge disparaît. La même chose a lieu aussi par l'acide nitrique. Elle n'est point altérée par les acides sulfurique et chlorhydrique.

Acide stilbique (*Acidum stilbicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Winckler*. C'est un produit de transformation de l'huile d'amandes amères; on l'obtient, soit en traitant l'huile d'amandes amères par du gaz chlore humide, soit en faisant absorber à cette huile des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, jusqu'à ce qu'elle devienne cristalline. On lave ensuite l'acide par l'eau, qui, dans le premier cas, enlève de l'acide chlorhydrique, et, dans le dernier, de l'acide sulfurique hydraté, en même temps qu'un peu d'acide amygdalique (dont il sera question plus bas), si l'huile d'amandes amères renferme de l'acide cyanhydrique. On dissout l'acide, ainsi lavé, dans l'alcool, et on le fait cristalliser.

L'acide stilbique cristallise en prismes incolores, quadrilatères; il fond aisément, et peut être sublimé sans altération. Il est insoluble dans l'eau, se dissout assez bien dans l'alcool, et peu dans l'éther. D'après une analyse de *Liebig*, il se compose de $\dot{H} + C^{42} H^{34} O^{7}$; c'est un acide benzoïque copulé, dont la copule est formée par 2 atomes d'huile d'amandes amères, $= C^{14} H^{10} O^{2} + 2\ C^{14} H^{12} O^{2}$. A l'appui de cette opinion, on peut rappeler que l'acide se réduit en les éléments indiqués, quand on le dissout dans l'alcool, et qu'on mêle la solution avec l'hydrate potassique. L'eau précipite de cette solution l'huile d'amandes amères, et le benzoate potassique reste dissous. Mais, plus tard, *Laurent* trouva, par l'analyse, une composition et une capacité de saturation différentes de celles que donne la formule de *Liebig*. Suivant *Laurent*, l'acide stilbique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	28	76,35
Hydrogène.....	24	5,45
Oxygène.....	5	18,20

(1) Voyez la note de la page 278.

Mais cette analyse comprend aussi de l'eau de combinaison, qui paraît s'élever à 1 atome. Au rapport de *Laurent*, cet acide forme avec la potasse un sel qui a un aspect oléagineux, et se compose de $\dot{K} + C^{28} H^{22} O^{4}$, ce qui donnerait $C^{28} H^{22} O^{4}$ pour la formule de l'acide anhydre : elle se distingue de la formule de l'acide benzilique par 1 atome d'oxygène de moins.

L'acide stilbique mérite un examen plus détaillé sous le rapport de sa composition, de ses composés et de ses transformations.

Acide stilbésique (*Acidum stilbesicum*) (1).

Cet acide est également un produit de transformation de l'huile d'amandes amères. Il fut découvert et décrit par *Laurent*, qui l'appela acide *stilbeseux*.

Quand on fait arriver, pendant plusieurs jours, du gaz chlore, jusqu'à saturation, dans de l'huile d'amandes amères, et que l'on chauffe à la fin la masse, on voit qu'elle se prend, par le refroidissement, en une bouillie de cristaux que l'on fait égoutter dans un entonnoir de verre, dont le tube renferme de la poudre de verre. Après la séparation de la liqueur acide, on exprime la masse, et on la traite par un mélange froid d'éther et d'alcool : il reste un corps non dissous ; il est soluble dans l'éther bouillant, où il cristallise en prismes réguliers de cinq à six pans, appartenant au système prismatique à base rhomboïdale ; les prismes sont tantôt à sommet dièdre, tantôt à sommet droit tronqué. C'est là l'acide stilbésique. Il fond à + 145°, et, étant refroidi avant sa fusion complète, il se prend en cristaux prismatiques. Chauffé jusqu'à fusion complète, il se maintient fluide jusqu'aux environs de la température ordinaire de l'air ; puis il se prend en une masse gommeuse, transparente. Chauffé ensuite de nouveau à une douce chaleur, il se prend en un tissu mamelonné d'aiguilles fines, translucides. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther. Ces solutions ne rougissent pas la teinture de tournesol. Par la distillation sèche, il passe un liquide oléagineux qui se solidifie, à ce qu'il paraît, sous une autre forme cristalline. Il est soluble dans les alcalis. La solution du silbesate ammonique dans l'alcool bouillant donne, par le nitrate argentique, un sel cristal-

(1) Voyez la note de la page 278.

lisant en écailles brillantes, renfermant 48,7 pour cent d'argent.

L'acide stilbésique cristallisé se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	28	71,831
Hydrogène.....	20	4,262
Oxygène.....	7	23,907

D'après le poids de l'argent retiré du sel argentique, l'acide stilbésique doit avoir pour formule $2\dot{H} + C^{28}H^{16}O^{3}$, l'eau pouvant être remplacée par 2 atomes d'oxyde argentique. Cet acide mérite un examen plus approfondi.

Acide valérianique (*Acidum valerianicum*) (1).

Cet acide existe dans la racine du *valeriana officinalis*, d'où vient son nom. *Grote* constata, en 1830, que l'huile volatile que

(1) Sources à consulter :

Observations sur l'acide contenu dans l'eau distillée de la racine de valériane, par M. Grote. (Archives de Brandes, t. XXXIII, p. 160-165 ; année 1830.) En allemand.

Notices pour servir à la connaissance de l'acide valérianique, par B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXIV, p. 134-147.)

Sur l'acide valérianique et ses combinaisons, par B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXVI, p. 1-41.) En allemand.

Sur la préparation et les propriétés chimiques de l'acide valérianique, par L. Winckler. (Répert. de pharmacie, t. XLIV, p. 180-193.) En allemand.

Examen comparatif de l'acide valérianique, retiré du valeriana officinalis et de l'athamanta oreoselinum, d'avec les acides volatiles de l'indigo et de la poudre de lycopode, par Winckler. (Répert. de pharm., t. LXXVIII, p. 70-77.) En allemand.

Sur la prétendue formation de l'acide valérianique par l'indigo, etc., Muspratt. (Annales de Liebig, t. LI, p. 271-284.) En allemand.

Sur l'acide valérianique, par Grote et Otto. (Annales de Liebig, t. XXV, p. 62.) En allemand.

Poids spécifique de la vapeur de l'éther valérianique, par Otto. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 225.) En allemand.

Sur la composition de l'acide valérianique, etc., par A. Gerhardt. (Annales de Liebig, t. XLV, p. 29-41.)

Extrait de l'acide valérianique de l'indigo, par Erdmann. (Journal de chimie pratique, t. XXVII, p. 250.) En allemand.

Note de M. le prince Louis-Lucien Bonaparte sur l'acide valérianique, les valérianates, etc. (Journal de chimie médicale, t. XVIII, p. 673-686.)

Nouvelles recherches sur le valérianate de quinine, de zinc, etc., par Louis-Lucien Bonaparte. (Journal de chimie médicale, t. XIX, p. 330-337.)

l'on obtient par la distillation de la racine de valériane avec l'eau, possède les propriétés d'un acide : une grande quantité de cet acide se trouve en dissolution dans l'eau qui distille. Il combina l'acide avec un alcali, en concentra la solution, le sépara de nouveau par la distillation, et lui donna le nom d'*acide valérianique*.

Plus tard, on découvrit l'acide valérianique dans beaucoup d'autres matières végétales, par exemple, dans les baies et la racine du *viburnum opulus*, de la racine d'angélique, etc. *Dumas* fit voir qu'il est identique avec l'acide gras (acide phocénique) que *Chevreul* avait trouvé dans le *delphinus phocæna*, et que par conséquent cet acide existe aussi dans le règne animal. Il montra, en outre, qu'on peut l'obtenir artificiellement, en faisant fondre différents corps avec de l'hydrate potassique. *Winckler* fit voir qu'on le produit encore par la transformation d'une matière particulière de l'*athamanta oreoselinum*.

L'acide valérianique a été particulièrement étudié, d'abord par *Penz* et *Trommsdorff*, qui en déterminèrent la composition, puis par *Dumas*, *Cahours*, *L. L. Bonaparte*, etc.

Il existe dans la racine de valériane, accompagné d'une huile volatile. On l'obtient en distillant des fragments de racine avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus d'acide libre.

Rabourdin pense qu'une partie de l'acide se trouve, dans la racine, saturée par une base; il prescrit en conséquence une addition d'acide sulfurique. A cet effet, il emploie 5 kilogrammes de racines, 100 grammes d'acide sulfurique, et une quantité convenable d'eau; il distille 15 litres de liquide. Il assure avoir ainsi obtenu quatre fois plus d'acide valérianique que sans l'addition de l'acide sulfurique. *Wittstock* a, au contraire, reconnu que l'acide n'est combiné avec aucune base. Il distille 20 livres de racines, coupées menues, avec 100 livres d'eau; il continue

Considérations pratiques sur la préparation de l'acide valérianique et du valérianate de zinc, par Gossard. (Journal de chimie médicale, t. XX, p. 360.)

Note sur le valérianate de quinine, par Devay. (Journal de pharmacie, nouvelle série, t. VI, p. 382.)

Sur l'acide valérianique et le valérianate de zinc, par Vuaflart. (Journal de pharmacie, nouvelle série, t. VI, p. 219.)

Note sur la préparation de l'acide valérianique, par Rabourdin. (Journal de pharmacie, nouv. série, t. VI, p. 310.)

(*Note du traducteur.*)

l'opération jusqu'à ce qu'il ait passé 80 livres de liquide ; puis il ajoute de nouveau 80 livres d'eau, et recommence jusqu'à ce que tout l'acide soit passé à la distillation. Il obtient ainsi, assez constamment, environ 100 grammes d'acide valérianique en employant 20 livres de racine, saturant l'eau et l'huile par le carbonate sodique, évaporant la solution saline, et distillant l'acide du résidu avec une addition suffisante d'acide sulfurique. L'eau de la cornue était acide, et contenait un acide végétal non volatil, circonstance qui ne s'accorde guère avec la théorie d'après laquelle l'acide valérianique serait, dans la racine, uni en partie à une base.

Dans la distillation de la racine de valériane avec de l'eau, le liquide qui passe est une solution aqueuse saturée d'acide valérianique ; et une partie de l'acide distillé, insoluble dans l'eau, surnage sous forme d'une huile volatile. On décante cette huile, et on l'agite avec une solution de carbonate sodique, employée en quantité plus grande qu'il ne faut pour saturer l'acide : celui-ci s'unit à la soude, et laisse une huile volatile non acide qui accompagne l'acide valérianique dans la racine. On sépare ensuite l'huile et on la lave avec un peu d'eau, puis on la mêle, ainsi que la solution sodique, avec l'eau acide distillée ; on ajoute la solution de carbonate sodique jusqu'à saturation complète de la liqueur. On évapore la solution étendue au bain-marie, jusqu'à concentration très-forte ; on verse le liquide restant dans une cornue, et on enlève par le lavage les dernières traces avec un peu d'eau. On ajoute ensuite l'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, et on n'en prend que la quantité nécessaire pour rendre une partie du sulfate acide et l'autre neutre ; puis on continue sans danger la distillation jusqu'à siccité. Le produit distillé se compose d'un corps huileux et d'un liquide aqueux. Le premier est l'acide valérianique, et le dernier une dissolution aqueuse de cet acide. Mais l'acide oléagineux contient aussi une partie d'eau qu'on peut enlever par la distillation. Pendant cette opération, on plonge un thermomètre dans l'acide : tant que le point d'ébullition se maintient, le liquide qui passe est aqueux ; mais dès qu'il s'élève à + 132°, on change le récipient contre un autre bien sec : ce qui passe ensuite renferme cependant encore une quantité d'eau un peu plus grande que celle qui joue, dans l'acide, le rôle d'une base.

L. L. Bonaparte procède de la manière suivante. Il agite l'acide huileux (provenant de la distillation de la racine de valériane avec l'eau) avec un lait de chaux, jusqu'à saturation; il sépare la matière huileuse, et mêle le liquide calcique avec de l'eau acide, que l'on sature complétement par de la chaux. On évapore ensuite la liqueur, et on la sépare de temps à autre, par le filtre, du dépôt de carbonate calcique; quand elle a été concentrée au point de commencer à former une pellicule saline, on la verse dans un flacon, et on l'y mêle avec de l'acide nitrique, dépouillé préalablement, par l'ébullition, de toute trace d'acide nitreux. On y ajoute l'acide nitrique en faible excès. On ferme le flacon hermétiquement, on l'agite bien, et on l'abandonne au repos. On obtient ainsi l'acide valérianique nageant sur une solution de nitrate calcique tellement concentrée, qu'elle ne pourrait dissoudre qu'une quantité insignifiante d'acide valérianique séparé. On décante l'acide valérianique, et on peut distiller la portion qui reste en dissolution dans la liqueur calcique; mais alors il ne faut pas que l'acide nitrique ait été employé en grand excès, autrement l'acide valérianique distillé pourrait contenir aussi de l'acide nitrique.

On le retire de la même manière, mais moins abondamment, des baies et de l'écorce du *viburnum opulus*.

On le prépare artificiellement avec l'huile volatile des pommes de terre, corps qui se produit pendant l'alcoolification des pommes de terre, et qui est une espèce d'alcool. A cet effet, on mêle 1 partie de ce corps avec 10 parties d'hydrate potassique cristallisé, et on le chauffe dans un tube à long col, muni d'un bouchon de liége et d'un tube à dégagement. On place le matras dans un bain d'huile, et on l'y maintient à une température de + 170° à 180°. L'huile volatile des pommes de terre se décompose; une partie se volatilise, et se condense aux parois et sur le col du matras, de manière à retomber sur l'alcali : celui-ci se colore par là d'abord en jaune, avec dégagement de gaz hydrogène et de carbure hydrique, puis il ne tarde pas à devenir blanc. Dès qu'il ne se dégage plus de gaz, on ferme le matras, et on le laisse refroidir. Si l'on néglige cette dernière précaution, l'air, pénétrant dans la masse encore chaude, l'enflamme et la détruit. La masse refroidie, mélange de valérianate et de carbonate potassique avec un excès d'hydrate potassique, est mise dans une cornue et faiblement sursaturée par de l'acide sulfurique, étendu préalablement

de son poids d'eau; et, après l'élimination de l'acide carbonique, on distille l'acide valérianique.

On obtient aussi l'acide valérianique en humectant le noir de platine avec de l'huile de pommes de terre, et l'abandonnant sous une cloche, où l'on maintient l'air humide de manière à pouvoir le renouveler lentement.

Le mode de préparation le plus avantageux a été trouvé par *Trautwein;* il consiste dans l'action de l'acide chromique sur l'huile des pommes de terre. A cet effet, on introduit dans une cornue tubulée, spacieuse, à récipient bien refroidi, 5 $\frac{1}{2}$ parties de bichromate potassique en poudre fine, et on y ajoute 5 parties d'eau; puis on y fait arriver par le tube, muni d'un entonnoir, un mélange de 1 partie d'huile et 5 parties d'acide sulfurique concentré. La réaction est si violente, que la masse entre spontanément en ébullition : il ne faut ajouter ce dernier mélange que peu à peu. Ce n'est qu'après que la distillation a cessé, que l'on reprend la distillation en activant le feu. L'acide valérianique qui passe est mêlé d'un valérianate volatil; on peut l'en dépouiller par la saturation avec les bases, ainsi que par une nouvelle distillation avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate potassique, qui détruit le composé.

L'acide valérianique, qui distille à + 132°, contient, outre l'atome d'eau basique, une certaine quantité d'eau. On l'en débarrasse en le laissant quelque temps séjourner sur de petits fragments de chlorure calcique fondu, le décantant et le rectifiant.

L'acide valérianique a les propriétés suivantes : Il est incolore, oléagineux, doué d'une saveur âcre, acide, et d'une odeur particulière, acide, piquante, qui rappelle l'odeur de la racine. Porté sur la langue, il y produit une sensation brûlante et une tache blanche, qui s'efface insensiblement. Il partage cette propriété avec plusieurs autres acides oléagineux qu'on obtient au moyen de graisses animales, telles que le beurre, l'huile de poisson et d'autres, auxquelles il ressemble en général par ses propriétés. Dissous dans beaucoup d'eau, il a une saveur moins âcre, et laisse un arrière-goût douceâtre. On n'est pas d'accord sur le poids spécifique de l'acide anhydre. *Trommsdorff* indique 0,944, et *Trautwein* 0,93. Mais aucun d'eux n'a traité l'acide par le chlorure calcique. *Dumas* trouva le poids spécifique de l'acide ainsi dépouillé d'eau, = 0,937. Il ne se solidifie pas encore à — 20°. L'acide hydraté se

congèle à —12°, et présente alors l'aspect d'une graisse. Ainsi qu'il a été dit plus haut, le point d'ébullition de l'acide est de + 132° à 0m,73 de pression.

Mais cet acide renferme 2 atomes d'eau, qui peuvent être enlevés par le chlorure calcique; le point d'ébullition est alors à + 175°. Le poids spécifique de sa vapeur, trouvé par l'expérience, est 3,66. Enflammé, il brûle avec une flamme lumineuse, sans fumée ni résidu. Le papier de tournesol rougi par cet acide reprend sa couleur primitive à l'air. Il produit sur le papier une tache grasse qui se dissipe également. Il exige 30 parties d'eau à + 12°, pour se dissoudre. Cependant 3 parties d'acide dissolvent 1 partie d'eau, sans perdre leur consistance oléagineuse, ni sans se séparer en couches. Cette eau peut être considérée comme seulement dissoute dans l'acide; par la chaleur, elle s'en va, en grande partie, au-dessous de + 132°. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool anhydre. Un mélange de parties égales d'acide et d'alcool se trouble lorsqu'on y ajoute un peu d'eau. L'acide valérianique se mêle en toutes proportions avec l'éther, mais il ne se mêle ni avec l'huile de térébenthine ni avec l'huile d'olive. Il peut se mêler avec l'acide acétique concentré. Il dissout l'iode; mais il suffit d'ajouter de l'eau à la dissolution pour que ce corps se sépare de nouveau. Le potassium y développe du gaz hydrogène, et produit du valérianate potassique par la décomposition de l'eau de l'acide.

L'acide valérianique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	64,563
Hydrogène.....	18	9,654
Oxygène.....	3	25,783

Poids atomique : = 1163,52. Formule : $C^{10}H^{18}O^{3} = \overline{V}l$. L'acide traité par le chlorure calcique est $= \dot{H}\,\overline{V}l$; son poids atomique, = 1276,0, et son eau, = 8,815 pour cent. Sa vapeur pèse 3,472, d'après le calcul, par la condensation de 34 volumes en 4. L'acide, qui bout à + 132°, est $= \dot{H}\,\overline{V}l + \dot{H}$; son poids atomique, = 1500,96 : il contient 14,99 pour cent d'eau, qu'on peut enlever par le chlorure calcique.

Valérianates. Ces sels conservent toujours en partie l'odeur de

l'acide, qui se manifeste dès qu'on y verse une goutte d'acide sulfurique étendu. Ils ont une saveur particulière, un peu douceâtre, et même sucrée. Ils sont gras au toucher. Lorsqu'on mêle la solution concentrée d'un valérianate avec un acide plus fort que l'acide valérianique, ce dernier se sépare à l'état oléagineux, et vient surnager à la surface de la liqueur. Les acides acétique et succinique déplacent l'acide valérianique, mais l'acide benzoïque ne produit pas cet effet. Lorsqu'on réduit les sels dissous à un très-petit volume au moyen de l'ébullition, au lieu de cristalliser ils deviennent poisseux, et prennent la consistance d'une solution de colle. C'est surtout avec les sels potassique, sodique et plombique, que ce phénomène a lieu.

Suivant *Bonaparte*, l'acide valérianique a une grande tendance à produire des sursels, qui se déposent facilement, dans la solution, sous forme d'un liquide oléagineux. Pendant la décomposition des valérianates à chaud, une partie de l'acide valérianique se dégage sans altération.

Valérianate potassique, $\dot{K}\,\overline{Vl}$. Il ne cristallise pas, s'humecte à l'air, est soluble dans l'alcool anhydre, fond à + 140° sans se décomposer ; après la fusion, il est exempt d'eau, et a une saveur douceâtre.

Le *valérianate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{Vl}$, se comporte de même.

Le *valérianate ammonique*, $\dot{N}H^4\,\overline{Vl}$, s'obtient en versant une solution concentrée de carbonate ammoniacal dans l'acide oléagineux pris en léger excès, et en plaçant le mélange sous une cloche, à côté d'un vase contenant de l'ammoniaque caustique très-concentrée. Le sel cristallise en rayons concentriques. Exposé à l'air, il abandonne de l'ammoniaque et devient acide ; il est sublimable, et soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Valérianate barytique, $\dot{B}a\,\overline{Vl}$. Il cristallise, suivant *Trommsdorff*, en prismes inaltérables à l'air. Mais ni *Dumas*, ni *Bonaparte*, ne réussirent à préparer ce sel à l'état cristallin : ils n'obtinrent qu'une solution sirupeuse, qui se réduisit, par la dessiccation, en une masse gommeuse, incolore. Mais peut-être que ce sel cristallise par l'évaporation spontanée, tandis qu'il forme une masse visqueuse par l'évaporation à l'aide de la chaleur ; c'est du moins ce qui arrive pour le sel plombique.

Le *valérianate strontique*, $\dot{S}r\,\overline{Vl}$, forme de longues tables qua-

drilatères qui s'effleurissent à l'air. La solution dans l'alcool brûle avec une flamme rouge cramoisie.

Le *valérianate calcique*, $\dot{C}a\,\overline{V}l$, cristallise en petits prismes groupés en étoiles qui s'effleurissent dans l'air chaud et sec. Il se ramollit à + 140°, et entre en fusion à + 150°; mais alors il commence à se décomposer.

Le *valérianate magnésique*, $\dot{M}g\,\overline{V}l$, cristallise en prismes réguliers, peu solubles dans l'alcool.

Le *valérianate aluminique*, $\dddot{A}l\,\overline{V}l^3$, est insoluble dans l'eau.

Le *valérianate glucyque*, $\dddot{G}\,\overline{V}l^3$, se dessèche en une gomme. S'il contient de l'alumine, celle-ci se précipite.

Le *valérianate zirconique*, $\dddot{Z}r\,\overline{V}l^3$, paraît être insoluble.

Le *valérianate cérique* s'obtient, d'après *Bonaparte*, à l'état de précipité, en traitant une solution de nitrate cérique neutre par de l'acide valérianique.

Les *valérianates lanthanique* et *didymique* ne s'obtiennent pas sous forme de précipités par le moyen de l'acide valérianique; il faut employer pour cela le valérianate potassique. *Bonaparte* a fondé là-dessus une méthode nouvelle pour séparer l'oxyde cérique des oxydes lanthanique et didymique.

Le *valérianate manganeux*, $\dot{M}n\,\overline{V}l$, cristallise en tables rhombiques.

Valérianate ferreux, $\dot{F}e\,\overline{V}l$. On n'a pu l'obtenir par l'action de l'acide valérianique sur la limaille de fer. Le *valérianate ferrique*, $\dddot{F}e\,\overline{V}l^3$, est peu soluble dans l'eau, et forme un précipité brun foncé. L'acide libre le dissout en rouge. Suivant *Wittstein*, le sel ferrique, obtenu en précipitant une solution de chlorure ferrique neutre par du valérianate potassique, se compose de $2\,\dddot{F}e\,\overline{V}l^3 + \dddot{F}e\,\overline{V}l + 2\,\dot{H}$; la combinaison est si faible, que l'on en peut séparer l'acide par l'eau bouillante. On peut distiller l'acide valérianique en chauffant avec précaution le sel sec, sans le faire fondre.

Valérianate zincique, $\dot{Z}n\,\overline{V}l$. Il forme des lamelles semblables à l'acide borique; il est inaltérable à l'air, et fond à + 140° sans se décomposer. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; aussi quand on neutralise à chaud par le

carbonate zincique une solution saturée d'acide valérianique, on obtient une grande partie de valérianate zincique, qui cristallise par le refroidissement. On en retire une plus grande quantité de l'eau mère par évaporation. Le sel cristallisé est anhydre. Il exige, suivant *Wittstein*, 160 parties d'eau froide pour se dissoudre; il se dissout dans 60 parties d'alcool de 0,80. Ces dissolutions se troublent par une douce chaleur, et redeviennent limpides par le refroidissement. Le valérianate zincique se dissout aussi dans les huiles. On l'emploie comme médicament.

Valérianate cadmique, $\dot{C}d\,\overline{V}l$. Il cristallise en écailles semblables au sel précédent. Il se dissout dans l'alcool et dans l'eau.

Le *valérianate cobaltique*, $\dot{C}o\,\overline{V}$, cristallise en prismes d'un rouge violet; la solution est rouge rose.

Valérianate niccolique, $\dot{N}i\,\overline{V}$. Il est peu soluble dans l'eau, pulvérulent, vert de pomme, soluble dans l'acide oléagineux, ainsi que dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose à l'état pulvérulent pendant l'évaporation.

Le *valérianate plombique*, $\dot{P}b\,\overline{V}$, est très-soluble. Lorsqu'on laisse la solution s'évaporer spontanément, on obtient un sel feuilleté; lorsqu'on la concentre rapidement par l'ébullition, il ne se produit, au contraire, qu'une masse visqueuse. Il forme un soussel par la digestion avec de l'oxyde plombique.

Le *valérianate cuivrique*, $\dot{C}u\,\overline{V}$, cristallise en beaux prismes verts, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, et inaltérables à l'air.

Valérianate mercurique, $\dot{H}g\,\overline{V}$. L'oxyde mercurique se combine à chaud avec l'acide oléagineux, en produisant une masse rouge semblable à un emplâtre, d'où l'eau bouillante extrait le sel neutre, qui cristallise pendant le refroidissement en aiguilles incolores et groupées en étoiles. En évaporant l'eau mère, on obtient une masse rouge, insoluble dans l'eau, mais soluble, à l'aide de la chaleur, dans l'acide oléagineux, qu'elle colore en rouge. On peut précipiter le sel mercurique sous forme d'une poudre blanche par la double décomposition. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il perd son acide, devient rouge, basique, et insoluble dans l'eau bouillante.

Le *valérianate argentique*, $\dot{A}g\,\overline{V}$, étant peu soluble, se préci-

pite par voie de double décomposition. Il se dissout dans l'eau bouillante, surtout quand celle-ci contient un peu d'acide valérianique libre, et il cristallise, par le refroidissement, sous forme d'écailles. Frappé par la lumière, il prend très-rapidement une couleur plus foncée.

Valérianate uranique, $\dddot{U}\,\overline{V}l$. Il est soluble dans l'eau, et se dessèche en un vernis jaune. Dissous dans l'eau et exposé à la lumière du soleil, il se réduit en un sel uraneux, avec dégagement de bulles gazeuses. Si la solution renferme de l'acide valérianique libre, il se sépare un sursel uraneux, sous forme d'un corps oléagineux, d'une teinte violette.

Transformations de l'acide valérianique. 1. Action des corps halogènes. Dumas et *Stass* ont examiné l'action du chlore sur l'acide valérianique, et ils ont trouvé que le chlore se substitue à 2 équivalents d'hydrogène, sous l'influence de la lumière diffuse, et à 4 équivalents de ce gaz, si l'action a lieu à la lumière directe du soleil. Le premier produit qui en résulte pourra être appelé acide *chlorovalérique*, et le dernier, acide *bichlorovalérique*.

L'acide *chlorovalérique* se forme quand on fait arriver du gaz chlore sur l'acide valérianique anhydre, sans le concours de l'action directe du soleil. La réaction est d'abord si violente, qu'il faut entourer le vase d'un mélange réfrigérant; puis elle diminue de manière qu'il faut peu à peu chauffer l'acide, pendant que l'on continue à y faire arriver le chlore, jusqu'à ce qu'à une température prolongée de + 60° il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique. On laisse l'acide dans le bain, et on y fait passer un courant de gaz acide carbonique, jusqu'à ce qu'il ait enlevé tout le chlore absorbé par l'acide, ainsi que le gaz acide chlorhydrique; après quoi l'acide est incolore, de jaune qu'il était : il est aussi inodore, tandis qu'auparavant il avait l'odeur du chlore et de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorovalérique est transparent, demi-fluide à la température ordinaire de l'air, et il ne se solidifie pas encore à — 18°. A + 30°, il est très-coulant. Entre + 110° et + 120°, il commence à se décomposer, pendant qu'il se dégage du gaz acide chlorhydrique. Il est plus pesant que l'eau, et se combine avec une petite quantité d'eau en devenant plus fluide; il n'abandonne pas cette eau à + 100°, pas même dans le vide. Il se combine avec les al-

calis; il se précipite de ces combinaisons par des acides plus forts. Il forme avec l'oxyde argentique un sel très-peu soluble.

L'acide chlorovalérique se compose de $\dot{H} + C^{10} H^{14} Cl^{4} O^{3}$. Le poids atomique de l'acide anhydre est = 2125,12; celui de l'acide hydraté (contenant 5,027 pour cent d'eau), = 2237,6.

L'acide bichlorovalérique s'obtient à peu près comme l'acide précédent; seulement l'opération doit se faire sous l'influence directe de la lumière du soleil.

Quant à ses propriétés physiques, il ressemble tout à fait à l'acide chlorovalérique. Il supporte + 150°, et ne commence qu'à une température plus élevée à se décomposer avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. C'est un acide hydraté qui prend, en outre, 2 atomes d'eau de cristallisation. Dans cet état, il est plus soluble dans l'eau qu'auparavant. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse ne produit pas de précipité avec le nitrate argentique, tandis que la solution alcoolique donne un précipité.

L'acide bichlorovalérique est $= \dot{H} + C^{10} H^{10} Cl^{8} O^{3}$. Le poids atomique de l'acide anhydre est = 2886,72; celui de l'acide hydraté (contenant 3,753 pour cent d'eau), = 2999,2.

Il se combine avec les bases pour former des sels particuliers, qui ont une saveur âcre, amère.

Il résulte de là que l'acide valérianique est un acide copulé dont au moins 8 atomes d'hydrogène appartiennent à la copule, et les autres au radical de l'acide. Les expériences ne nous indiquent pas le rôle que joue ici le carbone.

2. *Action des acides*. *L'acide sulfurique* décompose l'acide valérianique à chaud : il se dégage de l'acide sulfureux, et il se produit un acide humoïde, précipitable par l'eau. *L'acide nitrique* ne l'attaque ni à froid ni à chaud. On n'a pas encore examiné l'influence des liquides oxydants.

Acide angélique (*Acidum angelicum*) (1).

Cet acide se rencontre dans les racines de plusieurs espèces du genre *angelica*. *Buchner* jeune y appela, en 1842, l'attention des chimistes, et le décrivit comme un acide volatil, oléagineux, cristallisable à froid ; il lui donna le nom d'*acide angélique*, et en indiqua l'odeur comme un mélange d'acide valérianique et d'acide acétique. Plus tard, *Meyer* et *Zenner* montrèrent que l'acide retiré de l'*angelica archangelica* est réellement un mélange d'acide acétique, d'acide valérianique, et d'un acide cristallisable, appelé, d'après le nom de la plante, *acide angélique*. Ils déterminèrent en même temps les propriétés et la composition du nouvel acide.

On le prépare de la manière suivante : On fait bouillir 50 livres de racines d'angélique, coupées en morceaux, avec de l'eau et 3 à 5 livres d'hydrate calcique ; on passe la liqueur par une toile, et on exprime le résidu. Le liquide filtré est brun. On le concentre très-fortement par l'évaporation ; on le sursature avec un peu d'acide sulfurique étendu, et on le distille : il passe une eau laiteuse, sur laquelle nage une huile acide. Le produit de la distillation a une odeur aromatique, semblable à celle du fenouil. On le sursature par du carbonate potassique, et on l'évapore, ce qui en fait disparaître l'odeur. Le sel, desséché dans le bain d'eau, est ensuite introduit dans une cornue, où on le traite et le distille avec de l'acide sulfurique étendu du double de son poids d'eau : il passe d'abord de l'acide valérianique, de l'acide acétique et de l'eau ; puis vient l'acide angélique, qui se dépose en partie dans le col de la cornue, et en partie dans le récipient. L'acide angélique passe rapidement, et il est nécessaire, avant la dessiccation de la masse dans la cornue, d'ajouter une nouvelle quantité d'eau, et de continuer la distillation jusqu'à ce que l'eau n'entraîne plus d'acide angélique. L'acide valérianique oléagineux, qui nage sur le produit de la distillation, renferme de l'acide angélique en dissolution. Par le refroidissement à — 15° ou — 20°, l'acide angé-

(1) Consultez : *Sur un acide volatil particulier, retiré de la racine d'angélique*, par Buchner jeune. (Annales de Liebig, t. XLII, p. 226-233.) En allemand.

Sur les acides volatils de l'angelica officinalis, par Meyer et Zenner. (Annales de Liebig, t. LV, p. 317. En allemand.

(*Note du traducteur.*)

lique cristallise, et on peut en décanter l'acide valérianique. On expose la liqueur aqueuse avec les cristaux également à une température basse de 0°, ou à quelques degrés au-dessous. L'acide angélique se dépose en très-grande partie. La portion non solidifiée, qui contient de l'acide valérianique et de l'acide acétique en dissolution, est décantée des cristaux. En saturant la liqueur par la baryte, l'évaporant, et traitant le résidu par de l'alcool très-fort, on obtient une solution de valérianate barytique, et de l'acétate barytique non dissous.

On dissout l'acide angélique dans un peu d'eau bouillante, ce qui s'effectue facilement; et par le refroidissement jusqu'à 0°, on l'obtient cristallisé. On le purifie par des cristallisations répétées. 50 livres de racine donnent 2 à 3 onces d'acide angélique pur.

L'acide angélique cristallise en gros prismes, longs, striés, incolores: ces cristaux constituent l'acide hydraté sans eau de cristallisation. Il a une saveur acide piquante, et une odeur particulière, aromatique. Il fond à + 45°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline brillante. Il bout à + 190°, et distille sans altération. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout facilement dans l'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

L'acide angélique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	65,978
Hydrogène.....	14	7,673
Oxygène.....	3	26,349

Poids atomique : = 1138,56. Formule: $C^{10} H^{14} O^{3} = \overline{A}ng$. L'acide cristallisé est $= \dot{H}\overline{A}ng$; il a pour poids atomique 1251,04, et contient 8,998 pour cent d'eau. On n'en saurait éliminer l'eau qu'en la remplaçant par un autre oxyde.

Angélicates. Ces sels sont, en général, très-solubles dans l'eau aussi bien que dans l'alcool. Plusieurs d'entre eux perdent l'acide déjà par l'évaporation, et deviennent basiques. Au reste, on n'en connaît qu'un très-petit nombre.

Angélicate calcique, $\dot{C}a\overline{A}ng$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en lames brillantes, contenant 2 atomes ou 10,10 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°.

L'*angélicate ferrique* est un précipité couleur de chair.

Angélicate plombique, $\dot{P}b\overline{A}ng$. Il est soluble dans l'eau, surtout si celle-ci renferme un léger excès d'acide. Par l'évaporation de la liqueur, le sel se dépose en beaux cristaux bien formés, qui ne contiennent pas d'eau chimiquement combinée. A une douce chaleur, il fond en une masse demi-transparente, en même temps qu'il se dégage beaucoup d'acide. Mais, pour que le sel soit anhydre, il faut, dans cette action, ou que les éléments de l'acide soient transposés, ou que l'acide qui se dégage soit anhydre. Quand on évapore une solution de sel neutre par la chaleur, on obtient un soussel qui se dépose en lamelles, pendant que de l'acide est entraîné par les vapeurs d'eau.

Angélicate argentique, $\dot{A}g\overline{A}ng$. On l'obtient en dissolvant de l'oxyde argentique dans une solution chaude d'acide angélique, qui ne doit pas être complétement saturée. Par l'évaporation à une douce chaleur, cette solution dépose le sel en petits cristaux anhydres, d'un gris blanchâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'évaporation du sel parfaitement neutre donne une perte d'acide, et, par le refroidissement, un soussel cristallisé en lamelles. La solubilité du sel argentique dans l'eau et dans l'alcool offre une méthode sûre pour débarrasser l'acide angélique de l'acide valérianique. A cet effet, on sature le mélange des deux acides par l'ammoniaque, et on y ajoute du nitrate argentique : il se précipite du valérianate argentique que l'on enlève par le filtre, et la solution, évaporée à une douce chaleur et mêlée d'acide nitrique, donne l'acide angélique en cristaux.

Les *transformations de l'acide angélique* n'ont pas encore été étudiées.

Reinsch a décrit un acide qu'il appelle *acide sumbulique*, et qui se retire de la racine de sumbul. Cette racine paraît provenir d'une espèce d'angélique. Par son odeur, sa saveur, sa forme cristalline et ses autres propriétés, l'acide sumbulique ressemble à un mélange d'acides angélique, valérianique et acétique, avec la seule différence que l'acide de la racine de sumbul bleuit au contact de l'acide sulfurique, ce qui n'a pas lieu pour l'acide de la racine de l'*angelica archangelica*. Mais peut-être cette réaction est-elle due à un mélange étranger qui n'a pas été séparé.

ACIDES DU TAN.

Un très-grand nombre de végétaux renferment des corps acides, qui tous se ressemblent par les caractères suivants : ils rougissent fortement la teinture de tournesol, ont une saveur astringente, produisent au contact des sels ferriques une couleur noire ou verte, précipitent une solution de colle, et tannent les peaux animales quand on les y ramollit. Cette dernière propriété leur a valu le nom de tannin. Autrefois on les considérait comme un seul et même corps ; mais peu à peu on commença à en distinguer plusieurs espèces, et *Pelouze* changea le nom de *tannin* en celui d'*acide tannique* (qui s'applique surtout au tannin de la noix de galle). Il y a des espèces très-variées d'acide tannique, et beaucoup d'entre elles sont peu ou point connues. Tous ces corps ont un air de famille qui pourrait, à l'exemple des classifications naturelles, permettre de les décrire comme des espèces d'un même genre. Néanmoins, quant à leur composition, ils diffèrent souvent bien plus entre eux que d'autres acides, qui offrent cependant des propriétés très-différentes. Ce fait paraît singulier, mais il n'est pas inexplicable. Ce sont évidemment des combinaisons copulées, dont l'élément chimico-actif (qui s'unit peut-être avec 1 atome de copule) peut rester invariable, tandis que la copule varie ; ils sont alors comparables à d'autres acides copulés dans lesquels la copule change de composition par voie de substitution, et qui, appartenant au même genre, forment des espèces différentes par leur composition, malgré leur étroite parenté.

Ces acides ont reçu, suivant les végétaux où ils se trouvent, les noms d'*acide gallotannique*, d'*acide kinotannique*, etc.

1. ACIDE GALLOTANNIQUE (*Acidum gallotannicum*) (1).

Cet acide existe dans les noix de galle du commerce : ce sont des excroissances globuleuses, naissant sur les jeunes branches

(1) Sources à consulter : *Sur l'acide des noix de galle comme partie constituante de l'écorce*, par Piepenbring. (Journal de Crell, t. I, p. 50-54, année 1786.) En allemand.

Sur le sel essentiel des noix de galle, par Scheele. (Journal de Crell, t. I, p. 1-17, année 1787.) En allemand.

Sur le principe astringent des noix de galle, par Richter. (Journal de Crell, t. I, p. 139-143, année 1787.) En allemand.

du *quercus infectoria*, et produites par la piqûre du *cynips gallæ tinctoriæ:* cet insecte perce l'écorce du chêne, et y dépose un œuf autour duquel la noix de galle se développe pour fournir un ali-

Examen chimique des noix de galle, de leur principe astringent et noircissant, par Kunsenmüller. (Journal de Crell, t. II, p. 413-431, année 1787.) En allemand.

Sur les matières du tan, par Fisherström. (Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, année 1792.) En suédois.

Quelques expériences sur les noix de galle, par B. Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. II, p. 115-120, année 1795.) En allemand.

Dissertation sur l'encre ordinaire à écrire, par Ribaucourt. (Annales de chimie, t. XV, p. 113-160.)

Sur la combinaison des oxydes métalliques avec les parties astringentes et les parties colorantes des végétaux, par Berthollet. (Annales de chimie, t. I, p. 239-243.)

Expériences pour déterminer la quantité du principe tannant et de l'acide gallique contenus dans l'écorce de différents arbres, par G. Biggin. (Journal de Scherer, t. V, p. 46-52, année 1800.) En allemand.

Résultats des expériences qu'on a faites jusqu'à présent sur le tannin, par Carstea. (Journal de Scherer, t. VII, p. 472-487, année 1801.)

Extrait d'un mémoire de M. Proust sur le principe tannant. (Annales de chimie, t. XXV, p. 225-232.)

Rapport d'un mémoire de M. Proust sur différents points intéressants de la chimie, par Vauquelin. (Annales de chimie, t. XXXV, p. 32-57.)

Expériences sur le principe tannant, et réflexions sur l'art du tannage, par Mérat-Guillot. (Annales de chimie, t. XLI, p. 323-328, année 1803.)

Extrait d'un mémoire de M. Proust sur le tannin et ses espèces. (Annales de chimie, t. XLII, p. 89-98, année 1803.)

Recherches sur le tannin et l'acide gallique, par Bouillon-Lagrange. (Annales de chimie, t. LVII, p. 172-206.)

Observations sur les principes de quelques substances astringentes et tannantes, par H. Davy. (Journal de Gehlen, t. IV, p. 343-382.)

Du tannin considéré sous les rapports de sa préparation, de son action sur les tissus devenus inertes, et sur les tissus vivants ou malades, par Cavarra. (Journal de pharmacie, t. XXIII, p. 88-91.)

Extrait d'un mémoire sur les substances tannantes, formées par la réaction de l'acide nitrique sur plusieurs matières végétales, par Chevreul. (Annales de chimie, t. LXXIII, p. 36-66.)

Précipitation des solutions métalliques par le tannin, par Schnaubert. (Journal de Trommsdorff, t. XI, p. 68-71, et t. XII, p. 73.) En allemand.

Notices sur la nature du tannin, par B. Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. XIII, p. 208.) En allemand.

Réflexions sur le tannin et sur quelques combinaisons nouvelles de l'acide gallique avec des substances végétales, par Pelletier. (Annales de chimie, t. LXXXVII, p. 103-108, année 1815.)

Notice sur le tannin et l'acide gallique, par F. Sertürner. (Journal de Schweigger, t. IV, p. 410-423.) En allemand.

Sur la combinaison du tannin avec le mucus végétal, par Grassmann. (Journal de Schweigger, t. XV, p. 42-46.)

ment au ver qui doit en sortir. C'est l'acide tannique des noix de galle (*acide gallotannique*), qui a été étudié avec le plus de soin. On le rencontre probablement dans toutes les parties du *quercus infectoria*. On le trouve aussi dans le sumac (*rhus coriaria*), mais il n'existe ni dans notre chêne roure (*quercus robur*), ni dans les noix de galle produites sur les feuilles par les piqûres du *cynips quercus folii*. Le chêne roure contient un autre acide analogue,

Séparation du tannin par la gélatine, par Löper. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. V, p. 339.) En allemand.

Sur la préparation et la composition du tannin, par Pelouze. (Annales de Liebig, t. VII, p. 267.)

De l'application du tannin pur comme moyen d'alcaloïmétrie, par O. Henry. (Journal de pharmacie, t. XX, p. 429, année 1834.)

De l'action du tannin sur les bases salifiables organiques, et applications qui en dérivent, par O. Henry. (Journal de pharmacie, t. XXI, p. 213, année 1835.)

Recherches sur le tannin et l'acide gallique, par Nees de Esenbeck. (Archives de Brandes, t. XXXI, p. 129.) En allemand.

Analyse de l'écorce de chêne, par Gerber. (Archives de Brandes, t. XXXVIII, p. 272.) En allemand.

Sur la jusée et l'écorce du chêne, par Braconnot. (Annales de chimie, t. L, p. 376.)

Sur le tannin, par Geiger. (Journal de Geiger, t. XXV, p. 99.) En allemand.

Note sur le tannin, par Leconnet. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 149.)

Action du tannin et de plusieurs autres agents sur l'écorce des plantes et la végétation en général, par Payen. (Journal de chimie médicale, avril 1834.)

Sur la préparation de l'acide gallotannique, par Winckler. (Répert. de pharmacie, t. LIX, p. 39.) En allemand.

Mémoire sur la préparation du tannin, par Dominé. (Journal de pharmacie, nouv. série, t. V, p. 231.)

Sur l'emploi des glands comme tan, par Graigrage. (Comptes rendus de l'Académie, t. IX, p. 119.)

Sur la métamorphose de l'acide gallotannique en dissolution aqueuse, par Wackenroder. (Journal de chimie pratique, t. XXIV, p. 28.) En allemand.

Composition du tannate de gélatine, par Mulder. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 124.) En allemand.

Sur le tannin et l'acide gallique, par Pfaff. (Journal de Schweigger, t. LII, p. 324.) En allemand.

Mémoire sur le tannin et les acides gallique, pyrogallique, ellagique, par Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LIV; année 1833.)

Sur la composition du tannin et de l'acide gallique, par Liebig. (Annales de Liebig, t. X, p. 172.) En allemand.

Note sur la préparation du tannin, par Duval. (Annales de chimie et de physique, t. LXXIV, p. 222.)

Constitution chimique des combinaisons de l'acide gallique et de l'acide tannique avec les oxydes de fer, par Barreswil. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XVII, octobre 1843.)

(*Note du traducteur.*)

l'*acide quercitannique ;* ses propriétés ont besoin d'être plus exactement étudiées, car on avait supposé, ce qui n'est pas, que tout ce qui a été fait pour l'acide gallotannique est aussi applicable à l'acide tannique du *quercus robur*.

Ainsi *Stenhouse* a montré que l'acide gallotannique donne, par la distillation sèche, un sublimé d'acide pyrogallique : l'acide quercitannique n'en donne pas de trace, si on l'a préalablement débarrassé de tout mélange d'acide gallique. Il se peut donc que les différentes espèces de chêne renferment aussi des espèces différentes d'acide tannique.

Pour préparer l'acide gallotannique, on se sert des noix de galle, et plus particulièrement de l'espèce qu'on appelle des noix de galle noires, parce qu'elles paraissent renfermer le plus de cet acide. On a indiqué un grand nombre de procédés pour préparer le tannin ; mais on l'a rarement obtenu à l'état de pureté parfaite. Dans les noix de galle il n'est mêlé ou combiné qu'avec une très-petite quantité de substances étrangères, et l'extrait de noix de galle peut être considéré comme du tannin assez pur, contenant un peu d'acide gallique, dont on peut le débarrasser par l'alcool anhydre ; plus, quelques sels calciques et potassiques ayant pour acide du tannin ou de l'acide gallique ; et enfin une substance brune, peu soluble, formée par l'influence de l'air aux dépens du tannin, tant pendant la dessiccation des noix de galle que pendant l'évaporation de l'extrait.

On obtient l'acide tannique exempt d'autres substances en traitant les noix de galle par l'éther, qui ne dissout que l'acide tannique. Le produit est moins abondant et l'acide moins pur, lorsqu'on enlève d'abord les principes solubles aux noix de galle par l'eau, et qu'on traite ensuite l'extrait aqueux évaporé par l'éther, parce que l'acide tannique subit une altération continue et uniforme pendant le traitement par l'eau au contact de l'air. C'est pourquoi il vaut mieux extraire immédiatement l'acide tannique des noix de galle pulvérisées au moyen de l'éther : cette extraction, effectuée pour la première fois par *Pelouze*, s'opère de la manière suivante : on emploie, à cet effet, l'appareil d'extraction de *Robiquet* (voyez cet article dans le dernier volume), qui consiste en une allonge longue et étroite reposant sur une carafe ordinaire, et terminée à sa partie supérieure par un bouchon en cristal. On introduit d'abord une mèche de coton dans la douille

de l'allonge, et par-dessus de la noix de galle réduite en poudre fine. On comprime légèrement cette poudre; et lorsque son volume est égal à la moitié de la capacité de l'allonge, on achève de remplir celle-ci avec de l'éther qui n'ait pas été distillé préalablement sur du chlorure calcique, parce qu'il doit contenir autant d'eau que possible. L'acide tannique, en s'emparant de cette eau et d'une certaine quantité d'éther, forme un liquide sirupeux, et se sépare d'une autre portion d'éther privé d'eau. Après cela, on remplit l'entonnoir d'éther de même nature, et on bouche assez incomplétement pour que l'air puisse y pénétrer à mesure que l'éther s'affaisse. Pour faire arriver, dans la même proportion, l'air du flacon inférieur, on soulève un peu le tuyau adapté au col du flacon, l'on y interpose un morceau de papier mince : l'éther que l'on verse déprime le liquide dans la poudre de noix de galle, et en prend la place. Au fond du flacon s'amasse alors la solution quasi-sirupeuse de l'acide tannique, sur laquelle nage l'éther moins aqueux qui s'était écoulé en même temps. On continue à ajouter l'éther peu à peu, jusqu'à ce que la couche pesante, dans le flacon, n'augmente plus de volume.

Si dans cette opération on emploie de l'éther anhydre, on remarque qu'il y a une combinaison de l'acide tannique avec l'éther; mais cette combinaison devient si peu coulante, qu'on ne peut la déplacer. *Guibourt*, qui a étudié avec soin les particularités de cette opération, croit avoir trouvé que le meilleur dissolvant pour enlever complétement l'acide tannique, est un mélange de 20 parties d'éther anhydre avec 1 partie d'esprit de vin contenant 69 centièmes d'alcool absolu.

Les deux liquides qui se déposent dans le flacon ne sont pas miscibles l'un avec l'autre : le supérieur est incolore; c'est presque de l'éther pur, contenant des traces d'acide tannique et d'acide gallique. Selon *Guibourt*, le liquide léger renferme très-souvent encore d'autres matières, par exemple, de la chlorophylle et une huile volatile qui, après l'évaporation de l'éther, communique au résidu une odeur semblable à l'essence du *myrica gale*. Le liquide pesant contient l'acide tannique; il a une teinte jaunâtre et une consistance sirupeuse. On sépare le liquide sirupeux, on le lave à plusieurs reprises par de l'éther pur, et on le dessèche, soit à une douce chaleur, soit dans le vide. Par l'élimination de l'éther et de l'eau, il se gonfle, et laisse une matière poreuse, brillante, d'un

aspect cristallin, mais ne renfermant pas de cristaux. Préparé avec soin, il est incolore; mais il a ordinairement une teinte jaunâtre. Il renferme tout au plus 1 centième de matières étrangères. On peut le dissoudre encore une fois dans un mélange de 2 parties d'éther anhydre avec 1 partie d'eau : les matières colorantes restent non dissoutes; puis on sépare l'éther de la dissolution par l'évaporation spontanée; enfin, on dessèche l'acide tannique dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Leconnet n'emploie pas l'appareil d'extraction ou de déplacement. Il mêle la poudre de noix de galle, dans un vase susceptible d'être fermé, avec de l'éther aqueux, de manière à former une bouillie, qu'il abandonne ensuite pendant 24 heures, et qu'il exprime entre des toiles. On agite la masse exprimée, dans le même vase, avec la même quantité d'éther, et on l'exprime de nouveau au bout de 24 heures. On garde, pendant ce temps, la chausse dans un vase fermé, afin qu'elle ne se dessèche pas. Il ne vaut pas la peine de recommencer l'opération jusqu'à trois fois. On chasse l'éther par la distillation sur un bain d'eau. De cette manière on obtient, selon la qualité des noix de galle, 40 à 60 pour cent d'acide tannique. *Dominé* a également recommandé cette méthode d'expression avant l'emploi de l'appareil de déplacement, et il a indiqué le procédé suivant: On expose, pendant 4 jours, 500 grammes de noix de galle en poudre à l'humidité d'une cave, puis on traite cette poudre d'après la méthode de *Leconnet*. Mais, dans cette seconde opération, on agite l'éther avec 6 pour cent de son poids d'eau, et on le verse sur le résidu exprimé avant que la séparation de l'eau et de l'éther se soit effectuée. Au bout de 24 heures, on exprime la masse de nouveau. Par l'emploi d'une plus grande quantité d'eau, *Dominé* a retiré des noix de galle de bonne qualité 66 pour cent d'acide tannique. Il regarde l'addition d'alcool comme tout à fait inutile.

Il est certain cependant que la méthode d'expression ne fournit pas un produit aussi pur que le procédé de déplacement: les principes de la solution éthérée plus légère s'y trouvent mêlés. On peut purifier l'acide d'après le procédé ci-dessus indiqué, savoir, par la dissolution dans un mélange d'éther et d'eau.

D'autres méthodes donnent l'acide tannique moins pur; cependant elles méritent d'être connues : le produit est seulement

un peu coloré par une matière colorante jaune, formée aux dépens de l'air.

a. On prépare une infusion froide de noix de galle concassées, on la filtre, et on y verse de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce qu'elle soit presque saturée, sans cependant l'être tout à fait; si l'on avait dépassé le point de saturation, il faudrait ajouter à la liqueur assez d'infusion pour la rendre légèrement acide. On y ajoute alors du chlorure barytique dissous jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et on laisse déposer la liqueur dans un flacon plein et bouché. Si on laisse la liqueur à l'air, le gallate barytique qu'elle contient verdit, et il se forme un dépôt vert. On décante la liqueur transparente, on recueille sur un filtre le dépôt de tannate barytique, on le lave à l'eau froide, opération pendant laquelle il prend ordinairement une couleur grisâtre et se dissout en partie, attendu que ce sel est légèrement soluble dans l'eau. On traite ensuite le précipité par l'acide acétique, qui laisse, sans la dissoudre, une substance d'un gris vert, produite sous l'influence de l'air aux dépens du tannate barytique. On filtre la dissolution, et on la mêle avec du sousacétate plombique, qui donne naissance à un précipité jaunâtre, qui devient gris vert pendant le lavage. Ce précipité est délayé dans l'eau tandis qu'il est encore humide, puis décomposé par le gaz sulfide hydrique.

b. On filtre à travers un linge grossier une infusion chaude et concentrée de noix de galle, et on exprime la masse. La liqueur trouble, qui ne peut être clarifiée par la filtration, est mêlée avec une petite quantité d'acide sulfurique étendu et bien remuée; il se forme un léger précipité, qui entraîne les substances qui troublaient la liqueur, en sorte qu'il est ensuite facile de filtrer cette dernière. Après la filtration, on la mêle avec une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce que ce sel ne produise plus de précipité; il faut se garder d'en mettre un excès, car le précipité serait redissous. Le précipité blanc de tannate potassique est recueilli sur un filtre, et lavé à l'eau froide; plus l'eau est froide, mieux cela vaut, car ce tannate est d'autant plus soluble dans l'eau que celle-ci est plus chaude. L'acide gallique, la gomme, s'il y en a, et les autres matières extractives, restent dans la dissolution. Le précipité lavé est dissous dans l'acide acétique étendu, bouillant, et la liqueur est abandonnée au refroidissement; il se dépose de l'apothème. On traite la dissolution filtrée par le sous-acétate

plombique, et on décompose le précipité, comme ci-dessus, par le gaz sulfide hydrique.

En opérant ainsi, on obtient une dissolution limpide, d'une saveur purement astringente, que l'on sépare par filtration du sulfure plombique, et que l'on évapore dans le vide, au-dessus d'un vase contenant du carbonate potassique, qui absorbe à la fois l'eau et l'excès de sulfide hydrique. L'acide tannique reste sur le vase de verre sous forme d'une substance en paillettes, d'un jaune clair, transparente et fendillée. Il se dissout facilement dans l'eau, et la dissolution, qui est incolore, possède tous les caractères de l'infusion de noix de galle.

c. Une infusion de noix de galle, chaude et concentrée, ayant été clarifiée par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, puis filtrée, on y ajoute, par petites portions, de l'acide sulfurique concentré. On continue à verser dans la liqueur de petites quantités d'acide sulfurique, aussi longtemps que la masse blanche et floconneuse qui se précipite s'agglomère au bout d'une heure en une substance résinoïde, jaune ou brunâtre. Le précipité consiste en une combinaison d'acide tannique et d'acide sulfurique avec une autre substance, qui donne à la combinaison de la consistance et un aspect résineux. Dès que le précipité qui se forme ne présente plus de consistance, après une heure de repos on décante la liqueur, et on la mêle avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'elle n'en soit plus troublée. On obtient ainsi un précipité blanc ou légèrement jaunâtre, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'acide sulfurique au même degré de dilution que la liqueur acide au sein de laquelle s'est formé le précipité; on le place ensuite sur du papier brouillard, et on l'exprime à la fin entre des doubles du même papier, jusqu'à ce que celui-ci ne devienne plus humide. Il reste une masse légèrement jaunâtre, humectée par de l'acide sulfurique étendu; on la traite par l'eau froide, qui la dissout facilement en un liquide jaune et transparent. On mêle cette dissolution avec de petites portions de carbonate plombique réduit en poudre fine; et dès que la dernière portion de carbonate ne produit plus d'effervescence, on fait macérer la liqueur avec un léger excès de carbonate plombique, jusqu'à ce que la dissolution ne soit plus précipitée par une dissolution acide de chlorure barytique; après quoi on filtre la liqueur, et on l'évapore dans le vide. Dès que tout l'acide sulfurique est éliminé,

la couleur de la dissolution devient d'un jaune plus foncé.

Le précipité résiniforme produit par l'acide sulfurique, au commencement de l'opération, donne aussi de l'acide tannique, si on le dissout dans une petite quantité d'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution ; il s'en dépose une matière qui contient de l'acide sulfurique, et qui paraît être de même nature que celle précipitée par l'acide acétique (article *b*). La dissolution filtrée, qui retient néanmoins une petite quantité de cette matière, donne, à l'aide du carbonate plombique, du tannin qui n'est pas parfaitement pur. En effet, cet acide tannique contient en mélange de l'apothème ; on l'en débarrasse en le dissolvant dans un mélange de 2 parties d'éther et 1 partie d'eau : l'apothème reste.

Enfin, on peut préparer le tannin en précipitant l'infusion de noix de galle par l'acétate cuivrique ou par le tartrate antimonico-potassique, lavant et décomposant le précipité par le gaz sulfide hydrique, ou bien en traitant l'extrait de tannin par l'éther. La précipitation immédiate par les sels de plomb ou d'étain donne des résultats incertains, en ce que beaucoup d'autres corps, qu'on peut supposer présents, sont précipités en même temps que l'acide tannique.

L'acide tannique (gallotannique) est incolore à l'état de pureté. C'est dans cet état qu'on le trouve dans la plante, et il est probable que la couleur jaune qu'il prend après la dessiccation est le résultat d'une altération qu'il subit sous l'influence de l'air et de la lumière ; car l'acide tannique desséché dans le vide devient à l'air d'un jaune plus foncé, même dans un flacon bouché. Il est sans odeur ; sa saveur est franchement astringente et sans aucune amertume. Il rougit fortement le papier de tournesol. A l'air, il se conserve sans devenir humide, et il se réduit en poudre avec la plus grande facilité. On ne l'a pas encore obtenu cristallisé. Frotté entre les doigts, il ne se ramollit pas comme l'extrait de noix de galle, et, chauffé sur une feuille de platine, il petille, se fond à demi, se boursoufle, se charbonne, prend feu et brûle avec une flamme brillante, en laissant un charbon très-combustible. A la distillation sèche, il donne d'abord une fumée épaisse et des gaz combustibles, auxquels succèdent une huile jaunâtre et un liquide qui cristallise par le refroidissement en cristaux presque incolores, et qui est un acide que je décrirai plus loin sous le nom d'*acide pyrogallique*. Si la masse a été chauffée au rouge, il reste du charbon

dans la cornue. D'après *Pelouze*, si l'acide tannique est pur et que la température ne dépasse pas 215°, il se transforme en eau, en acide carbonique et en acide pyrogallique qui se volatilisent, et en un corps noir charbonneux, acide, qui reste dans la cornue.

L'acide tannique (gallotannique) se dissout facilement et sans résidu dans l'*eau ;* mais on peut le précipiter de sa dissolution un peu concentrée par des sels, par exemple, par le nitrate, le sulfate, l'acétate ou le chlorure potassique, le chlorure sodique, etc. Dans ce cas, l'acide entraîne souvent une portion de la base du sel qui se précipite. Il se dissout aussi dans l'alcool ; mais, pour le dissoudre dans l'alcool anhydre, il faut employer le secours de la chaleur. L'*éther* de 0,72 le dissout également. Cette dernière dissolution est incolore, et laisse, après l'évaporation spontanée, du tannin feuilleté, presque incolore et transparent. Quelquefois on y aperçoit des traces d'une substance blanche, qui s'y trouve néanmoins en très-faible quantité, et ne se dissout pas quand on verse sur l'acide tannique une petite quantité d'eau. L'acide tannique, ainsi obtenu, est probablement le plus pur possible. Si l'on verse de l'éther sur de l'acide tannique, celui-ci s'agglomère un peu et laisse ordinairement un résidu cohérent, jaune brunâtre, insoluble dans l'éther, qui consiste en acide tannique coloré, et ne se dissout qu'incomplétement dans l'eau. L'acide tannique provenant d'une dissolution évaporée dans le vide présente le même phénomène.

Lorsqu'on arrose l'acide tannique avec de l'éther saturé d'eau, il s'empare de l'eau et se réduit en une liqueur sirupeuse, pareille à celle qu'on obtient en préparant l'acide d'après la méthode de *Pelouze*, et composée d'éther, d'acide tannique et d'eau. L'acide tannique est insoluble dans les huiles *grasses* et *volatiles*.

Lorsqu'une dissolution d'acide tannique dans de l'eau pure non aérée est mise à l'abri du contact de l'air, le sel conserve longtemps sans éprouver de décomposition ; mais du moment où elle peut attirer l'oxygène de l'air, elle commence à s'altérer.

Les premières expériences concernant la décomposition de l'acide gallotannique furent faites par moi. Je trouvai que la composition de cet acide pouvait être tout simplement exprimée par $C^6 H^6 O^4$; mais sa capacité de saturation correspond au triple de son poids atomique. *Pelouze* arriva ensuite au même résultat. *Liebig*, analysant le précipité obtenu en traitant l'acétate plom-

bique par l'acide tannique, le trouva composé de 3 $\dot{P}b$ + $C^{18} H^{10} O^{9}$. L'acide combiné avec l'oxyde plombique renferme 3 atomes d'oxygène et 8 atomes d'hydrogène de moins que l'acide analysé par moi et par *Pelouze*. *Liebig* en conclut que le composé en question renfermait 3 atomes d'eau éliminés par l'union avec 3 atomes d'oxyde plombique, et qu'en outre nous avions obtenu 1 équivalent d'hydrogène de trop. Mais, en calculant les résultats analytiques obtenus par *Liebig*, par *Pelouze* et moi, d'après les poids atomiques corrigés, on arrive à la quantité d'hydrogène primitivement indiquée, comme le prouve l'aperçu ci-après.

		Calculé d'après $C^{18} H^{10} O^{9}$.	Calculé d'après $C^{18} H^{12} O^{9}$.
Carbone.....	20,267	20,807	20,767
Hydrogène.....	1,110	0,960	1,150
Oxygène.....	14,533	13,849	13,823
Oxyde plombique....	64,090	64,384	64,260

Plus tard, *Büchner* jeune analysa soigneusement, sous la direction de *Liebig*, plusieurs tannates, notamment les tannates potassique, sodique et barytique; mais ces analyses ne décident rien relativement au nombre des équivalents d'hydrogène. Car, suivant le degré de température plus ou moins prolongé, il obtient dans quelques cas, par la dessiccation, moins d'hydrogène que ne l'exige le rapport de 10 atomes d'hydrogène à 18 atomes de carbone; mais, dans la plupart des cas, il trouva un peu plus d'hydrogène que ne l'exige le rapport de 12 atomes. La question reste donc encore indécise. D'après l'une et l'autre manière, l'acide tannique, desséché à 100°, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	18	50,986	18	50,748
Hydrogène.	16	3,765	18	4,216
Oxygène.	12	45,249	45	45,036

D'après la première composition, son poids atomique est = 2652,0, et d'après la dernière, = 2664,48.

Les expériences de *Liebig*, et celles faites plus tard par *Büchner*, démontrent que l'acide contient 3 atomes d'eau, remplaçables par des bases. Il semblerait donc très-naturel de ne prendre que le tiers du poids atomique, = $\dot{H}$ + $C^{6} H^{4} O^{3}$. Cependant la compo-

sition de l'acide ne paraît pas être aussi simple ; car, dans les différents degrés de saturation de l'acide par les bases, il y a beaucoup de circonstances qui semblent indiquer une combinaison copulée, renfermant plus de 1 atome de l'oxyde actif ou électronégatif.

L'acide tannique anhydre se compose donc alternativement de :

	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	18	58,420	18	68,106
Hydrogène . . .	10	2,696	12	3,218
Oxygène	9	38,884	9	38,676

D'après la première composition, le poids atomique est = 2314,56, et d'après la dernière, = 2327,04. Nous désignerons l'atome de l'acide (établi sur l'un ou l'autre de ces chiffres) par $\bar{G}t$. Peut-être arriverait-on donc plus sûrement, par un autre moyen, à trouver le poids atomique exact de cet acide. Ainsi nous verrons plus loin que l'acide gallotannique se combine, en proportions déterminées avec d'autres acides, comme cela arrive pour l'acide borique ; et peut-être l'analyse de l'une de ces combinaisons nous éclairerait-elle mieux sur la véritable composition, que la théorie d'un acide à 3 atomes d'eau basique.

Gallotannates. Ces sels ont rarement de la tendance à revêtir une forme cristalline régulière. Leur saveur est astringente. Les gallotannates solubles ne précipitent pas, comme l'acide libre, la solution de colle. On peut les préparer à des degrés de saturation très-variés. Les gallotannates terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau ; l'acide gallotannique précipite la plupart des sels métalliques, ce qui dépend beaucoup de la propriété qu'il a de se partager entre l'acide et l'oxyde métallique du sel ; de telle sorte que, pendant qu'il se précipite du tannate métallique, il reste un composé de l'acide avec l'acide tannique en dissolution. Les tannates en dissolution s'altèrent au contact de l'air : ils se colorent, et l'acide se décompose d'autant plus rapidement que le sel est plus neutre ; il se décompose plus promptement encore si la base est en excès, de manière que l'on peut rarement le laver et le dessécher au contact de l'air.

Le moyen le plus sûr de reconnaître les gallotannates consiste dans la propriété qu'ils ont de précipiter les sels ferriques en noir (combinaison noire contenue dans l'encre ordinaire), et de préci-

piter la solution de colle, après qu'on les a mêlés avec un acide libre. L'une et l'autre réactions doivent être employées, parce que les gallates produisent également la première, mais non la seconde, qui d'ailleurs appartient aussi aux autres acides tanniques.

Gallotannate potassique. Ce sel ne peut pas s'obtenir sans un excès d'acide. Dès que l'acide est sur le point de neutraliser la potasse, il commence instantanément à se colorer et à se décomposer. Avec un excès d'acide, il se produit un sel incolore, assez peu soluble dans l'eau; ce sel se précipite sous forme d'une poudre blanche, quand on ajoute à une solution un peu concentrée d'acide gallotannique une solution de carbonate potassique par petites proportions, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. On le lave à l'alcool, on l'exprime, et on le dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique; après quoi on peut le conserver sans altération.

Büchner prépare ce sel de la manière suivante : On dissout l'acide dans l'alcool, et on y ajoute, goutte à goutte, une solution alcoolique d'hydrate potassique : le sel se précipite en flocons blancs. On continue l'addition de la liqueur jusqu'à ce qu'il se forme autour de l'alcali des veinules rouges, qui indiquent que, en ajoutant une plus grande quantité de potasse, on altérerait la composition de l'acide. On sépare le sel par le filtre, on le lave et on le dessèche de la manière prescrite. C'est une matière blanche, terreuse, composée, selon *Büchner*, de $2\dot{K} + 3\bar{G}t + 7\dot{H}$, éléments que ce chimiste groupe suivant la formule : $(2\dot{K} + \dot{H} + \bar{G}t) + 2\dot{H}^3\bar{G}t$, parce que le sel ne perd rien de cette eau à + 100°.

D'après son opinion, fondée sur les doctrines de *Liebig*, l'acide gallotannique est un acide tribasique : dans le premier membre, 1 atome de base est remplacé par 1 atome d'eau.— Ce sel se dissout avec une teinte jaunâtre dans l'eau exempte d'air; la solution aqueuse aérée verdit faiblement. Dissous dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, il se prend, par le refroidissement, en une masse blanche grenue, et laisse, après la dessiccation spontanée, la même substance blanche et terreuse.

Quand on ajoute à la solution chaude une plus grande quantité d'acide tannique, ce dernier ne s'unit pas au sel, qui se dépose comme auparavant; l'acide reste en dissolution dans la liqueur, et, par l'évaporation, il se réduit assez pour qu'on puisse l'enlever par l'alcool. Quand on y ajoute un peu de carbonate potassique,

celui-ci est décomposé par le sel : la solution se colore en jaune plus foncé, et se dessèche ensuite en une masse transparente, jaune brunâtre, fendillée, assez soluble dans l'eau.

Le *gallotannate sodique* ne peut non plus être obtenu à l'état neutre, car il se décompose comme le sel potassique. On obtient, suivant *Büchner*, un sursel en dissolvant séparément de l'acide tannique et de l'hydrate sodique dans de l'alcool de 0,80 (tout autre degré de concentration de l'alcool serait moins propre à l'effet désiré). Ces solutions doivent être convenablement étendues. On verse goutte à goutte la solution de l'alcali dans l'acide, d'après le précepte indiqué pour le sel potassique. Le sel se sépare à l'état blanc et floconneux; puis on le lave à l'alcool, on l'exprime, et on le dessèche dans le vide, où il jaunit ordinairement. Il a un aspect terreux. Desséché à l'air, il verdit. Suivant *Büchner*, il se compose de $4\dot{N}a + 5\bar{G}t + 11\dot{H}$, donnant la formule $2(\dot{N}a^2\dot{H} + \bar{G}t) + 3\dot{H}^3\bar{G}t$. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel potassique. Après l'évaporation spontanée de la solution concentrée, il reste une masse gris-verdâtre, cristalline, qui montre, aux bords du vase, des feuillets cristallins bien nets. On enlève la partie cristallisée par un peu d'eau : il reste un sel blanc, terreux, qui contient probablement moins de soude que le sel précédent, et qui, par l'évaporation spontanée d'une solution aqueuse saturée à chaud, se dépose à l'état terreux. La partie cristalline, qu'enlève l'eau froide, est un produit de décomposition qui est insoluble dans l'alcool, et qui y fond par la chaleur. Une solution de gallotannate sodique, à laquelle on a ajouté de l'acide, ne précipite pas une solution de colle. Voilà tout ce que l'on en sait.

Le *gallotannate ammonique* ne peut pas non plus s'obtenir à l'état neutre. Quand on mêle, par petites portions successives, une solution d'acide tannique avec une solution de carbonate ammoniacal, il se précipite un sel blanc, sous forme d'une poudre blanche qui, exprimée et desséchée dans le vide, reste à l'état d'une terre blanche. *Büchner* prépare ce sel en dissolvant l'acide gallotannique dans de l'alcool anhydre, et y faisant arriver du gaz ammoniac jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien. Si la solution de l'acide est trop concentrée, elle se prend en un magma épais. On lave le sel avec de l'alcool anhydre, on l'exprime, et on le dessèche dans le vide. Le sel ainsi préparé se compose, d'après *Büchner*, de

$\dot{A}m\,\overline{G}t^2 + 3\dot{H}$. Il renferme trop peu d'eau pour admettre une répartition des éléments comme pour le sel précédent, et cela tendrait à prouver que cette répartition ne repose pas sur une théorie exacte. Le sel est très-soluble dans l'eau, et sa solution ne tarde pas à brunir à l'air. Humecté par de l'alcool hydraté, il se réduit en un liquide sirupeux, en séparant de l'alcool moins hydraté. Il paraît, d'après cela, que le sel préparé par *Büchner* renferme une plus grande quantité d'oxyde ammonique, et qu'il diffère de celui qui se produit avec le carbonate ammonique dans l'eau.

Le *gallotannate barytique* est très-peu soluble dans l'eau froide : il se précipite en blanc, quand on mêle une solution chaude de gallotannate potassique ou ammoniacal avec une solution de chlorure barytique. Il se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante. Ce sel se compose, selon *Büchner*, de $3\dot{B}a + 4\overline{G}t + 12\dot{H}$, et il ne perd rien de cette eau à + 100°. En saturant à une douce chaleur une solution d'acide tannique par du carbonate barytique humide récemment précipité, et mêlant la solution filtrée avec de l'alcool, on obtient un dépôt blanc, pulvérulent, qui, lavé à l'alcool et desséché, se compose de $4\dot{B}a + 3\overline{G}t + 9\dot{H}$.

Le tannate barytique, fraîchement précipité, se dissout dans un excès d'acide tannique; la solution est jaunâtre, et se réduit, par la dessiccation, en une matière extractiforme.

Le *gallotannate strontique* se comporte comme le sel barytique.

Gallotannate calcique. La solution d'acide tannique, traitée par de l'hydrate calcique en excès, donne un précipité de soussel insoluble. Quand on lave ce sel à l'eau, et qu'on le traite ensuite par une quantité suffisante d'acide oxalique pour saturer l'excès de base, on obtient une dissolution jaune de tannate calcique neutre. Par l'évaporation il reste une matière transparente, jaune-brunâtre, soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool. Quand on mêle à une solution de sel calcique neutre une infusion de noix de galle presque neutralisée par l'ammoniaque, il se forme un précipité de sel neutre, qui se redissout par le lavage.

Gallotannate magnésique. Si l'on fait digérer une dissolution d'acide tannique avec un excès d'hydrate magnésique, ou avec de la magnesia alba, ceux-ci se colorent en jaune, et il se forme une combinaison basique, peu soluble, tandis que la liqueur perd presque tout le tannin qu'elle tenait en dissolution. Si l'on emploie, dans

cette expérience, de l'infusion de noix de galle, la liqueur devient verte, parce que le gallate magnésique dissous est décomposé par l'action de l'air.

L'acide tannique s'unit facilement avec les *terres* à l'état d'hydrate. Lorsqu'on emploie un excès d'acide tannique, on obtient une combinaison neutre, insoluble, et une combinaison acide qui se dissout. L'acide tannique en dissolution concentrée précipite ces terres de leurs dissolutions salines neutres un peu concentrées.

L'acide tannique forme avec tous les *oxydes métalliques* des combinaisons peu solubles, qui prennent naissance quand on mêle du tannate potassique, dissous dans l'eau, avec les solutions des sels de ces oxydes. Plusieurs sels métalliques sont même précipités par de l'acide tannique libre ; dans ce cas sont les sels plombiques, cuivriques, stanneux, argentiques, uraniques, chromiques, mercureux, mercuriques, etc. Les hydrates des oxydes métalliques de ces mêmes sels, mis en digestion avec une dissolution d'acide tannique, s'unissent à ce dernier, et forment avec lui des combinaisons insolubles.

Gallotannates de fer. Les *sels ferreux* ne sont pas précipités par le tannin. Si l'on mêle ensemble des dissolutions concentrées d'acide tannique et d'un sel ferreux, on obtient un magma blanc et gélatineux, qui devient liquide par la dillution. Avec l'*oxyde ferrique* l'acide tannique forme une combinaison noire, qui est la matière colorante de l'encre ordinaire. Si on mêle une dissolution très-étendue d'un sel ferrique avec une dissolution d'acide tannique, on obtient un liquide transparent, d'une belle couleur bleue foncée, qui laisse déposer, au bout de quelque temps, une matière floconneuse, foncée, qui finit par devenir d'un vert foncé. Par une forte dilution la liqueur se colore de suite en vert foncé, sans donner de précipité.

On peut précipiter une solution de chlorure ferrique par du tannate alcalin, de façon que la liqueur éclaircie devient incolore ; mais celle-ci renferme alors du chlorure ferreux. Le composé bleu ou noir est un sel double ferroso-ferrique, analogue aux autres sels de fer bleu ; l'oxyde ferreux a été formé par l'action réductive de l'acide tannique sur l'oxyde ferrique.

Le *gallotannate zincique* se précipite en blanc, quand on verse goutte à goutte du gallotannate alcalin dans une solution de sel zincique.

Gallotannate stanneux. Le chlorure stanneux précipite l'acide

tannique complétement de sa dissolution dans l'eau; le précipité est volumineux, blanc et floconneux. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, ainsi que dans un excès de chlorure stanneux. Le tannate potassique précipite un composé où l'oxyde stanneux et l'acide tannique se trouvent dans un état différent. Ce composé est également soluble dans un excès de chlorure stanneux.

Gallotannate plombique. On obtient un sursel lorsqu'on précipite une dissolution de tannin par l'acétate plombique neutre. Le précipité est blanc, mais il brunit à l'air, et ne conserve sa blancheur qu'autant qu'on le sèche dans le vide après l'avoir exprimé. Si l'on fait bouillir cette combinaison avec de l'eau, celle-ci dissout de l'acide tannique pur, et laisse du tannate neutre $= \dot{P}b\,\bar{G}t + 3\,\dot{H}$, que l'eau ne décompose plus. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur le sel acide, il devient mucilagineux et prend une couleur plus foncée; mais il donne, après la combustion du sel qui reste, la même quantité d'oxyde plombique que le sel neutre.

On obtient un tannate basique en précipitant une dissolution de tannin, ou mieux de tannate potassique, par le sousacétate plombique. Le précipité est blanc, et prend par le lavage une légère teinte jaune verdâtre.

Quand on fait bouillir le tannate plombique (provenant de la précipitation du sucre de plomb) pendant un quart d'heure avec une solution de sucre de plomb il se sépare une plus grande quantité d'oxyde plombique uni à de l'acide tannique, et on obtient un précipité facile à laver, et qui, desséché à l'air, est d'un gris jaunâtre : desséché à + 100°, il est d'un gris blanchâtre et anhydre. C'est ce précipité que *Liebig* a analysé, et qu'il a trouvé composé de $\dot{P}b^3\,\bar{G}t$.

Si l'on fait digérer une infusion de noix de galle avec du minium, l'acide tannique se précipite, et se trouve ensuite, pour la majeure partie, à l'état d'apothème ou de tannin brun.

Le *gallotannate cuivrique* se précipite quand on verse goutte à goutte de l'acide tannique dans une solution d'acétate cuivrique. Il est volumineux, floconneux, et d'un gris brun. Il se précipite en blanc rougeâtre, quand on verse, au contraire, le sel cuivrique dans la solution de l'acide tannique. Le précipité se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique. Il se dissout partiellement dans une lessive de potasse, en laissant un résidu

jaunâtre qui ne tarde pas à devenir rouge, en développant de l'oxyde cuivreux. Il se dissout aussi dans l'ammoniaque; mais il ne s'y dissout complétement que lorsqu'il a été obtenu en versant le sel cuivrique goutte à goutte dans l'acide tannique : cette solution n'est pas, selon *Wackenroder*, précipitée par le sulfide hydrique.

Gallotannate mercureux. Une solution de nitrate mercureux ne donne d'abord qu'un faible précipité quand on la verse dans une solution d'acide tannique; mais peu à peu le précipité augmente, il devient d'un gris jaunâtre, et enfin gris; il renferme alors du mercure métallique. Une solution de tannate potassique donne, par le nitrate mercureux, un précipité jaune, abondant, de tannate mercureux. Le précipité se dissout dans un excès de sel mercureux, et la solution dépose peu à peu du mercure métallique.

Gallotannate mercurique. L'acide tannique produit, dans une solution de nitrate mercurique, un précipité abondant rouge brique, qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans un excès de sel mercurique; mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique, pendant que du chlorure mercureux trouble légèrement la liqueur; il se dissout aussi dans l'acide acétique, et même dans une solution de sel marin. Le tannate potassique donne un précipité jaune rougeâtre plus abondant : il ressemble, du reste, à celui que produit l'acide tannique seul.

Gallotannate argentique. Il forme un précipité abondant, rouge brun, quand on verse goutte à goutte du nitrate argentique dans une solution d'acide tannique. L'acide nitrique étendu le dissout, à froid, avec une couleur jaune, et l'ammoniaque le dissout en rouge brun. L'acide acétique ne le dissout pas; et, après l'action de cet acide, l'ammoniaque ne le dissout pas non plus. En versant goutte à goutte de l'acide tannique dans une solution de nitrate argentique, on obtient un précipité noir qui devient bientôt gris, et renferme de l'argent métallique.

Le *tannate antimonique* se prépare en mêlant une dissolution d'acide tannique avec du tartrate antimonico-potassique, circonstance dans laquelle il se forme un précipité. Mais ce qu'il y a de remarquable dans ce cas, c'est que toutes les espèces d'acide tannique ne jouissent pas de la propriété de précipiter ce sel antimonique, de sorte que cette différence peut servir à les distinguer. Si l'on précipite une dissolution de tartrate antimonico-potassique par une dissolution de tannin, il se forme d'une part du tannate

antimonique qui se précipite, tandis que de l'autre part le tannin se combine, à la place de l'oxyde antimonique, avec le surtartrate potassique, en sorte qu'on n'obtient point de crème de tartre, mais une combinaison analogue à celle que forme l'acide borique avec ce bitartrate. Ce sel précipite la solution de gélatine, qui lui enlève son acide tannique, quelque grand que puisse être l'excès de sel antimonique non précipité qu'il contient. Lorsqu'on précipite le sel antimonique par l'infusion de noix de galle, l'acide gallique se combine, à la place de l'acide tannique, avec le bitartrate potassique. Si, dans ce cas, on a employé un excès de sel antimonique, le carbonate potassique, versé dans la liqueur, donne un précipité de tannate antimonique; et la dissolution, qui contient alors du tartrate et du gallate potassique, devient vert-foncé au bout de quelques heures. La combinaison d'acide tannique avec le surtartrate potassique retient une portion d'oxyde antimonique non précipitable par un excès d'acide tannique. Si l'on évapore la dissolution légèrement colorée en jaune, il se dépose un sel cristallisé en tables rhombes obliques. L'alcool décompose ce sel, et en sépare un sel en paillettes brillantes, qui contiennent de l'acide tartrique, de l'oxyde antimonique et de la potasse, ainsi que de l'acide tannique, car leur dissolution trouble légèrement la solution de gélatine. Ce sel est peu soluble dans l'eau, et il s'en dépose en paillettes brillantes pendant le refroidissement de la dissolution chaude. La partie dissoute dans l'alcool constitue la masse principale du sel employé. Il ne contient point d'oxyde antimonique, précipite fortement la solution de gélatine, et donne, après l'évaporation spontanée, un sirop jaune clair, qui ne cristallise pas, et brûle sans laisser de résidu. Il consiste en une combinaison d'acide tartrique et d'acide tannique, qui laisse, après la précipitation du tannin au moyen d'une baudruche mouillée, une liqueur d'où l'on peut obtenir du tartre, en y ajoutant un peu de carbonate potassique.

Le tannate antimonique se précipite sous forme d'un magma blanc. Pendant le lavage il se mêle avec l'eau, de manière à former un lait qui passe au travers du filtre. Il se dissout en petite quantité dans l'eau; la dissolution est d'un jaune pâle, s'éclaircit avec lenteur, et laisse, après l'évaporation, un vernis demi-transparent sur le verre. Le précipité desséché est gris blanc et pulvérulent. Si l'on traite du tannate antimonique par le gaz sulfide hydrique, l'acide tannique est mis en liberté, et se dissout dans

la liqueur qui en est colorée en jaune foncé, tandis qu'il reste du sulfure antimonique rouge-orange.

Acide gallotannique en combinaison avec d'autres acides. J'ai déjà dit que l'acide tannique imite l'acide borique en se combinant avec des acides plus forts. Ces composés sont solubles dans l'eau; les combinaisons formées avec les acides minéraux se précipitent quand on ajoute à la solution un certain excès d'acide minéral.

Action de l'acide sulfurique. J'ai déjà dit que l'acide sulfurique produit, dans l'infusion de noix de galle, deux combinaisons distinctes. Celle qui se forme en premier lieu s'agglomère, devient visqueuse par l'agitation, cohérente, et, après quelques minutes de repos, transparente et brune jaunâtre. Pétrie dans de l'eau froide, elle perd d'abord sa transparence à la surface, et se dissout en très-petite quantité dans l'eau, à laquelle elle communique une couleur jaune et une saveur purement astringente. Après un traitement réitéré par l'eau froide, il reste à la fin une matière grise claire, pulvérulente. Cette matière se dissout dans l'eau bouillante, et la dissolution brun-foncé se trouble pendant le refroidissement, en laissant déposer une substance brune, pulvérulente, tandis qu'il reste du sulfate de tannin dans la liqueur surnageante, dont la couleur est moins foncée. L'alcool la dissout facilement en prenant une couleur jaune foncée, et laissant un léger résidu pulvérulent. J'ai déjà dit que cette combinaison contient l'apothème du tannin. Pour s'en convaincre, il suffit qu'on dissolve l'acide tannique pur dans l'eau, qu'on l'abandonne à une lente évaporation, qu'on traite par l'eau la dissolution bouillante de l'extrait coloré qui n'est plus complétement soluble dans l'eau froide, et qu'on mêle la liqueur refroidie avec de l'acide sulfurique étendu : il se forme alors un précipité qui se réunit, en peu de minutes, en une masse brunâtre, cohérente, tout à fait analogue à celle obtenue au moyen de l'infusion de noix de galle. L'acide tannique pur se combine avec l'acide sulfurique en une masse floconneuse, blanche ou légèrement jaunâtre, qui est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide sulfurique d'une certaine force, et qui, après avoir été séchée par la compression entre des doubles de papier gris, n'est pas noircie à l'air par suite de la concentration de l'acide sulfurique qui y adhère. Débarrassée par le carbonate plombique de l'acide non combiné, cette combinaison est sous forme d'une dissolution jaune clair, dont la saveur, forte et pu-

rement astringente, n'a rien d'acide; mais, mêlée avec une dissolution acide de chlorure barytique, elle donne un précipité de sulfate, ce qui prouve qu'elle contient de l'acide sulfurique. Évaporée à l'air libre, elle ne devient pas plus foncée, et laisse une masse fendillée, demi-translucide, d'un blanc jaunâtre, qui ne diffère extérieurement de l'acide tannique pur qu'en ce qu'elle est d'une transparence imparfaite. Elle précipite la solution de gélatine, et communique aux dissolutions des sels ferriques une couleur bleue foncée.

L'*acide nitrique* précipite la solution d'acide tannique; mais l'excès qu'il faut employer pour rendre la combinaison soluble, ne tarde pas à la décomposer avec dégagement de gaz oxyde nitrique : la solution devient jaune rougeâtre. Par le mélange avec l'ammoniaque caustique, il se précipite une matière d'abord rougeâtre, puis vert-grisâtre, et enfin brune. Par une action prolongée de l'acide nitrique, l'acide tannique se change en acide saccharique et en acide oxalique. L'acide nitrique précipite, dans une infusion de noix de galle, un composé résineux, analogue à celui que donne l'acide sulfurique.

Les acides *phosphorique*, *arsénique* et *chlorhydrique* forment, avec l'acide tannique, des combinaisons qui sont précipitées par l'addition d'un excès d'acide minéral; on peut leur appliquer ce qui vient d'être dit.

Action de l'acide borique. Quand on dissout de l'acide borique, à l'aide de la chaleur, dans une solution d'acide tannique pur, toute la masse se prend par le refroidissement en une gelée blanche qui, après la dessiccation complète, forme une matière volumineuse, d'un blanc de neige, douce au toucher comme la magnésie la plus fine.

Les acides végétaux suivants : acides acétique, oxalique, citrique, tartrique, malique, succinique et lactique, donnent, avec l'acide tannique, des combinaisons non précipitables.

L'acide tannique précipite les solutions d'amidon, d'albumine et de gluten végétales. Il précipite également le blanc d'œuf et la colle animale, et se combine avec un grand nombre de matières animales solides, telles que le tissu cutané, le tissu cellulaire, la fibre musculaire, toutes les espèces de membranes et d'aponévroses, qui l'attirent et le précipitent peu à peu de sa dissolution, dans laquelle il ne reste ensuite que les substances qui étaient mêlées avec l'acide tannique.

L'acide gallotannique entre, comme partie constituante de la noix de galle, dans la préparation de l'encre et dans la teinture en noir, circonstances dans lesquelles on emploie de l'infusion de noix de galle ; enfin, il est généralement employé au tannage, et pour ce dernier usage on l'extrait de l'écorce de chêne.

Transformations de l'acide gallotannique. 1° Aux dépens de l'*air*. *Pelouze* a trouvé qu'une solution très-étendue d'acide tannique, exposée à l'air, se trouble peu à peu, et dépose un sédiment grisâtre, composé principalement d'acide gallique, qu'on en peut extraire par l'eau bouillante qui le dissout, pour le déposer en cristaux par le refroidissement. Pendant cette altération, la couleur de la liqueur tourne de plus en plus au jaune brun ; mais lorsqu'on expose une solution concentrée d'acide tannique au gaz oxygène sur le mercure, à la vérité le gaz n'est pas absorbé, mais il se transforme en acide carbonique, tandis qu'il se forme au sein de la liqueur des cristaux incolores d'acide gallique. En évaporant l'acide tannique par la chaleur dans un vaisseau ouvert, on obtient, au contraire, une masse brune, fendillée, opaque, qui laisse un résidu brun foncé lorsqu'on la traite par l'eau. Chaque fois qu'on répète la dissolution et l'évaporation, il se produit une nouvelle quantité de ce résidu. Ces changements de couleur et de propriétés reposent sur un changement de composition, par suite duquel une partie de l'acide tannique se transforme en apothème, qui est d'abord tenu en dissolution dans de l'acide tannique non altéré, et se précipite ensuite en combinaison avec une certaine quantité d'acide tannique. C'est dans cet état, et coloré en jaune brun, que l'acide tannique existe dans les infusions de noix de galle et d'écorce de chêne, dans le précipité qu'il forme avec la baryte et la potasse, et dans la masse brune foncée, résiniforme, agglomérée, qu'on obtient en précipitant le tannin par l'acide sulfurique.

Si, après avoir précipité le tannin coloré par de l'oxyde plombique, on le met en liberté à l'aide du gaz sulfide hydrique, l'acide tannique pur se dissout seul dans la liqueur, et l'acide coloré reste en mélange avec le sulfure plombique, d'où on peut l'extraire partiellement par l'eau bouillante, ou mieux encore par l'ammoniaque ; la dissolution ammoniacale est d'un brun foncé, et laisse, après l'évaporation, une substance noire brunâtre, presque insipide, soluble dans l'eau, qui ne précipite la dissolution de gélatine qu'après avoir été mêlée avec un acide, et qui donne alors

un coagulum brun qui contient de la gélatine. Ainsi, l'acide tannique a formé, dans cette circonstance, une combinaison avec la substance colorée, peu soluble, dont les parties constituantes sont séparées et dissoutes par l'ammoniaque, et dont l'acide tannique reprend, lorsqu'on sature l'alcali par un acide, la propriété de réagir sur la gélatine.

L'acide tannique se décompose par les liqueurs oxydantes : il se forme, non pas de l'acide gallique, mais des apothèmes bruns. Il se décompose de la même manière par le chlorure aurique, avec réduction d'or.

2° *Action des corps halogènes.* Si l'on mêle une dissolution d'acide tannique avec de l'eau de chlore, ou qu'on y fasse passer un courant de gaz chlore, elle devient brune, se trouble, et subit un changement analogue à celui produit par l'évaporation au contact de l'air. Quand la quantité de chlore est petite, la dissolution donne simplement de l'apothème combiné avec de l'acide chlorhydrique, et la liqueur conserve les propriétés de l'acide tannique; mais, par une plus grande quantité de chlore, l'acide tannique est complétement détruit.

3° *Action des acides.* Quand on dissout les combinaisons de l'acide tannique avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dans l'un de ces acides bouillants, modérément concentrés, et quand on fait bouillir la solution pendant quelques minutes, l'acide tannique se décompose complétement, et la liqueur acide dépose, par le refroidissement, de l'acide gallique.

En dissolvant de l'acide tannique dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution jaune brunâtre qui, à une douce chaleur, devient d'un rouge pourpre foncé, et exhale l'odeur d'acide sulfureux. L'eau y précipite alors une matière acide, humoïde, dont la quantité augmente quand on la chauffe avec l'acide sulfurique, jusqu'à coloration noire.

Nous avons déjà dit que l'acide nitrique change l'acide tannique, à chaud, en acide saccharique et en acide oxalique.

4° *Action des alcalis.* En dissolvant l'acide tannique dans une lessive d'hydrate potassique, jusqu'à ce que le sel peu soluble commence à se déposer, et exposant cette solution à l'air, on voit, au bout de quelques jours, la liqueur se colorer en rouge sanguin. Elle contient alors la potasse en combinaison avec un acide rouge, l'acide rufitannique, dont il sera question plus loin.

En faisant bouillir la liqueur immédiatement, jusqu'à ce que la réaction mousseuse qui s'y manifeste ait cessé, on transforme l'acide tannique en acide gallique, que l'on peut ensuite séparer en sursaturant l'alcali par l'acide chlorhydrique.

En continuant l'ébullition pendant quelques heures, la liqueur devient d'un brun foncé : c'est qu'alors un autre acide, l'acide tannohumique, s'est combiné avec l'alcali. Ces acides seront décrits plus bas.

5° *Action de la chaleur*. L'acide gallotannique supporte + 120°, sans s'altérer et sans perdre d'eau ; au-dessus de cette température il commence à se ramollir, à se gonfler, et, selon *Wackenroder*, à dégager du gaz acide carbonique ; mais il ne se dégage pas encore d'eau. La masse boursouflée est transparente après le refroidissement, et fendillée. A une chaleur plus longtemps continuée, elle brunit d'abord, puis elle noircit, en se gonflant moins, et en abandonnant une eau incolore, acide ; après quoi le boursouflement augmente très-fortement, et le produit qui distille se prend en cristaux, pendant que des cristaux incolores se subliment au col de la cornue. Ces cristaux sont de l'acide pyrogallique. Il reste, dans la cornue, un corps noir, charbonneux, qui est l'acide gallohumique. En continuant la distillation à une température encore plus élevée, cet acide se détruit à son tour : il se sublime de l'acide pyrogallique coloré, et il passe une huile empyreumatique brune ; il reste une grande quantité d'un charbon brillant.

La formation de l'acide pyrogallique, par voie de distillation sèche, est un excellent caractère pour distinguer facilement l'acide gallique des autres sels analogues. Mais ce produit de la distillation sèche n'est lui-même qu'un produit de transformation de l'acide gallique, préalablement formé. Aussi, pour employer cette réaction, faut-il auparavant s'assurer si l'acide tannique que l'on examine ne renferme pas d'acide gallique libre, ce qui arrive quelquefois.

Stenhouse, qui a le premier fait usage de la réaction indiquée, recommande le procédé suivant : On prépare un extrait avec la plante dont on veut examiner le tannin, et on le dessèche convenablement. On humecte ensuite cet extrait avec un peu d'eau : l'acide gallique est si peu soluble dans l'eau, qu'il n'offre pas d'action sensible quand on évapore à sec la solution filtrée, et que l'on soumet le résidu à la distillation sèche.

6° *Action de la fermentation*. En mêlant une solution d'acide

tannique avec du ferment, ou avec de l'albumine, de la caséine, du sang ou d'autres corps nitrogénés, on transforme, même à l'abri du contact de l'air, cet acide en acide gallique; mais en même temps il se produit une matière brune, d'une saveur amère, que l'on n'a pas encore examinée.

Les noix de galle renferment elles-mêmes une espèce de ferment. Suivant *Robiquet*, la transformation de l'acide tannique en acide gallique s'opère très-rapidement, et sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'air, lorsqu'on laisse une infusion aqueuse de noix de galle mêlée avec la poudre qu'elle contient. D'après *Larocque*, une solution d'acide tannique pur, laissée, dans un flacon bouché, en contact avec de la poudre de noix de galle épuisée par l'eau, se change complétement en acide gallique; ce changement s'effectue dans un espace de temps pendant lequel une autre portion de la même solution tannique, mais exposée à l'influence de l'air, la température étant la même, reste en grande partie non altérée. *Wackenroder* prépara une infusion froide de noix de galle, et la divisa, après la filtration, en trois portions égales, dont deux furent soumises à l'ébullition pendant quelques heures : l'acide tannique s'altéra très-peu. On se proposait, par cette ébullition, de détruire le ferment qui aurait pu se trouver mêlé à l'acide tannique. On versa ensuite ces trois portions dans des flacons, de manière à les remplir à moitié; et on ferma l'un de ces flacons, que l'on plaça, en hiver, dans un appartement chauffé. Le flacon fermé renferma de l'acide tannique non altéré; dans le flacon ouvert, contenant du liquide bouilli, il y eut une très-petite quantité d'acide gallique; mais dans le flacon ouvert, et non soumis à l'ébullition, l'acide tannique se trouva complétement converti en acide gallique.

Ces expériences démontrent que l'eau froide enlève, outre l'acide tannique, quelques traces d'un corps fermentescible qui convertit l'acide tannique, par voie de catalyse, en acide gallique, et que l'ébullition détruit la propriété catalytique de ce corps.

Nous allons décrire maintenant les acides provenant de la transformation de l'acide gallotannique.

A. Acide rufitannique (*Acidum rufitannicum*) (1).

Cet acide fut découvert par *Büchner* jeune, qui lui donna le

(1) Voyez la note de la page 375.

nom d'acide *tannoxylique*. J'ai déjà dit qu'on l'obtient en saturant une solution d'hydrate potassique par de l'acide tannique, jusqu'à ce que le sel potassique, peu soluble, commence précisément à se déposer, et abandonnant la solution pendant quelques heures, dans un vase plat, à l'influence de l'air, jusqu'à ce qu'elle devienne rouge de sang foncé et opaque. On l'étend ensuite d'eau, et on la précipite par une solution d'acétate plombique. Ce précipité est rouge brique, et renferme des combinaisons d'oxyde plombique avec l'acide carbonique, l'acide gallotannique et l'acide rufitannique. On lave le précipité, et on le traite par l'acide acétique, qui décompose avec effervescence le carbonate plombique, et dissout une partie de tannate plombique; la partie non dissoute est rouge carmin. Par une ébullition répétée avec un peu d'acide acétique étendu, on enlève les dernières traces de tannate plombique. Lorsque le dernier décoctum n'est plus précipité par l'ammoniaque, on a le rufitannate plombique pur.

Büchner traita ce sel plombique par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool (il employa plus de sel que l'acide sulfurique n'en pouvait décomposer). Il obtint ainsi une solution alcoolique acide, rouge, qui, par l'évaporation, laissa un liquide sirupeux acide, ne donnant aucun indice de cristallisation, et devenant rouge-brun par une évaporation plus forte. Cette méthode est défectueuse, en ce que le liquide sirupeux pourrait contenir de l'acide sulfovinique. Il vaudrait mieux traiter le sel plombique par de l'acide sulfurique en excès, étendu de son poids d'eau, puis y ajouter de l'alcool dans le but de séparer un sursel plombique soluble, et de laver la partie non dissoute.

L'acide rufitannique reste encore à étudier.

Le sel plombique rouge se dissout, en faible quantité, dans l'acide acétique concentré bouillant, qui se colore par là en rouge. L'ammoniaque caustique le précipite en flocons jaune-rougeâtre. Le sel plombique, desséché à + 100°, a été trouvé composé de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	15	17,407
Hydrogène.	10	0,964
Oxygène.	11	16,994
Oxyde plombique.	3	64,635

Malgré la concordance des autres éléments, l'analyse donna 1 centième d'oxyde plombique de moins que ne le suppose la formule, savoir, 63,548 à 63,625 centièmes.

La formation de cet acide s'explique d'une manière très-simple. Dans $\overline{G}t = C^{18} H^{10} O^{9}$, 3 atomes de carbone s'oxydent aux dépens de l'air pour former de l'acide carbonique, et le reste absorbe 2 atomes d'oxygène. Si l'on admet pour formule : $C^{18} H^{12} O^{9}$, cette même oxydation s'étend aussi à 2 atomes d'hydrogène. Dans le premier cas, il faut 8 atomes, et dans le dernier, 9 atomes pour opérer la transformation complète de l'acide.

B. Acide gallique (*Acidum gallicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Scheele*, qui l'obtint en mettant une infusion de noix de galle dans un vase imparfaitement fermé, et l'y laissant moisir.

(1) Consultez : *Lettre de M. Charles Bartholdi à M. L. Berthollet, sur l'acide gallique.* (Annales de chimie et de physique, t. XII, p. 294.)

Réponse de M. Berthollet à la lettre de M. Charles Bartholdi. (Annales de chimie, t. XII, p. 312.)

Sur quelques propriétés de l'acide gallique, par Mussin-Reschkin. (Journal de Crell, année 1797, t. I, p. 112.) En allemand.

Mémoire sur la noix de galle, contenant son analyse, celle de l'acide gallique, et un examen particulier du précipité opéré par ces deux substances lorsqu'on les mêle avec le sulfate de fer, par Deyeux. (Annales de chimie, t. XVII, p. 3.)

Sur la préparation de l'acide gallique, par Bucholz. (Journal de Trommsdorff, t. V, p. 84.) En allemand.

Observations sur les diverses méthodes de préparation de l'acide gallique, par Davy. (Journal of the royal Institut of great Britain, n° 13, p. 275.) En anglais.

Identité de l'acide gallique avec le tannin, par Wuttig. (Annales de Gehlen, t. VI, p. 194.) En allemand.

Sur une matière particulière dans les noix de galle, par Rinck. (Annales de Berlin, t. XIV, p. 189; année 1808.) En allemand.

Sur la méthode de Proust de séparer l'acide gallique, par B. Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. VIII, p. 105.) En allemand.

Lettre de Scherer sur l'identité de l'acide gallique avec le tannin. (Journal de Scherer, t. X, p. 223.) En allemand.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide gallique, par Bouillon-Lagrange. (Annales de chimie et de physique, t. LX, p. 156.)

Sur l'acide gallique préparé par voie de sublimation, par Pfaff. (Nouveau journal de Gehlen, t. V, p. 327.) En allemand.

Sur une substance artificielle possédant les principales propriétés du tannin, par Ch. Hatchett. (Philosophical Magazine, novembre 1805.) En anglais.

Il existe tout formé dans plusieurs plantes, mais peut-être seulement comme un produit de transformation de l'acide gallotannique pendant la vie. Cependant il se trouve aussi dans des plantes qui ne renferment pas d'acide tannique. Selon *Avequin*, on le rencontre dans les noyaux des fruits du *mangifera communis*; on en peut extraire l'acide gallique par l'eau bouillante, et on en ob-

Nouvelle méthode pour obtenir l'acide gallique pur, par Fiedler. (Journal de Trommsdorff, t. IX, p. 52 et p. 172.) En allemand.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide gallique pur, par L. Schnaubert. (Journal de Trommsdorff, t. XI, p. 61.) En allemand.

Sur l'extraction de l'acide gallique des noix de galle, par Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, p. XIII, p. 136.) En allemand.

Sur la préparation de l'acide gallique pur, par Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. XX, p. 83, et nouveau journal de Trommsdorff, t. II, p. 142.) En allemand.

Préparation de l'acide gallique, par Funke. (Archives de Brandes, t. XXVI, p. 217; année 1828.) En allemand.

Expériences sur les réactions des acides gallique et tannique, etc., par Kestner. (Répert. de pharmacie, t. XLII, p. 381.) En allemand.

Sur l'emploi des glands comme matière tannante, par Graigrage. (Comptes rendus de l'Académie, t. IX, p. 119.)

Sur la constitution chimique de l'acide gallique, par Dœbereiner. (Annales de Gilbert, t. LXXII, p. 203.) En allemand.

Sur la transformation de l'acide gallique en ulmine par le gaz oxygène, par Dœbereiner. (Annales de Gilbert, t. LXXIV, p. 410.) En allemand.

Lettre de M. Gaultier de Claubry à M. Gay-Lussac, sur la préparation de l'acide gallique. (Annales de chimie et de physique, t. X, p. 235.)

Sur la nature de l'acide gallique, par Hünefeld. (Journal de chimie pratique, t. VII, p. 231.)

Expériences sur l'acide gallique, par H. Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. XLVI, p. 206.)

Notice sur l'acide gallique, par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 483.)

Faits pour servir à l'histoire de l'acide gallique, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. LXIV, p. 385.)

Expériences sur la préparation artificielle de l'acide gallique à l'aide du tannin, par Hünefeld. (Journal de chimie pratique, t. XVI, p. 359.) En allemand.

Nouvelles recherches pour servir à l'histoire de l'acide gallique, par Larocque. (Journal de pharmacie, t. XXVII, p. 197.)

Préparation, propriétés et composition des gallates métalliques, par H. Bley. (Nouvelles archives de Brandes, t. XXVI, p. 169.) En allemand.

Observations sur la préparation et la purification de l'acide gallique, et sur l'existence d'un acide nouveau dans la noix de galle, par Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. IX, p. 181.)

Sur les acides gallique et tannique, et sur leurs combinaisons salines, par Ph. Büchner. (Annales de Liebig, t. LIII, p. 175; année 1846.)

(Il faut rattacher cette note à celle indiquée page 375.)

(*Note du traducteur.*)

tient ainsi jusqu'à 15 pour cent. On l'a trouvé, en outre, dans le *cytisus hypocystis*, dans les fleurs de l'*arnica montana*, dans les graines du *veratrum sabadilla*, dans les racines de l'*helleborus niger*, du *veratrum album*, du *colchicum autumnale*, de l'*eucalyptus ipecacuanha*, dans l'écorce du *strychnos nux vomica* (cortex angusturæ spuriæ), etc. Mais il se peut que si on l'a trouvé dans ces végétaux, c'est qu'il s'y était formé aux dépens de l'acide tannique.

Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour extraire l'acide gallique de la noix de galle; mais toutes, excepté celle de *Scheele*, donnent des résultats tellement variables, que ce qui a été trouvé par tel chimiste ne s'est plus du tout vérifié entre les mains de tel autre chimiste. Cette circonstance tient à ce que l'on regardait l'acide gallique comme existant tout formé dans la noix de galle, tandis qu'en réalité il ne se produit que par la décomposition de l'acide tannique. C'est ainsi que, par exemple, *Richter* prescrivait d'extraire les noix de galle au moyen de l'eau, et, après avoir évaporé la liqueur jusqu'à siccité, de traiter le résidu sec par de l'alcool anhydre, qui, selon lui, dissout l'acide gallique et laisse l'acide tannique. D'après ce procédé, je n'ai obtenu que des traces d'acide gallique. Il est évident que *Richter* a opéré sur un extrait de noix de galle très-vieux, où il s'était formé assez d'acide gallique pour donner un résultat satisfaisant. Par la même raison on ne réussit pas avec d'autres méthodes, si on ne laisse pas se produire l'acide gallique. *Davy*, par exemple, proposait de précipiter l'acide gallique de l'infusion de noix de galle au moyen du carbonate barytique, qui donne avec l'acide tannique un sur-sel soluble, ou de précipiter l'acide tannique par de la vessie de bœuf ramollie ou par un morceau de peau récente et bien lavée, pour retenir l'acide gallique en solution. Cette méthode est applicable chaque fois que la liqueur est assez vieille pour contenir de l'acide gallique; mais une infusion récente ne donne pas assez d'acide pour qu'il vaille la peine de l'extraire.

Une méthode sûre pour préparer cet acide consiste à abandonner à l'air une dissolution aqueuse de noix de galle, et à la maintenir, par exemple, pendant quatre à six semaines, à une température de +15 à 20 degrés, sans toutefois qu'elle puisse se dessécher. Le mieux est de procéder à cette opération en été. Pendant que l'infusion s'altère, elle se moisit ordinairement; mais on peut

enlever de temps à autre la pellicule de moisissure qui la couvre. Peu à peu l'acide s'y prend en cristaux brunâtres ou gris, qu'il suffit de redissoudre dans l'eau bouillante et de faire cristalliser de nouveau, pour les obtenir sans couleur.

Braconnot indique le procédé suivant : On humecte la poudre de noix de galle avec de l'eau, et on la laisse tranquille, pendant un mois, à une température de 20 à 25 degrés, en ayant soin de la mouiller toutes les fois qu'elle commence à sécher. Au bout d'un mois, on exprime le liquide brun qui s'y trouve contenu; on fait bouillir le résidu dans de l'eau, on filtre le liquide, et on exprime la masse. La dissolution donne, par le refroidissement, de l'acide gallique cristallisé, d'un jaune grisâtre, qu'on fait bouillir avec 8 parties d'eau et $\frac{1}{6}$ de charbon animal; après quoi la liqueur fournit, en se refroidissant, des cristaux incolores.

Il y a cependant des méthodes beaucoup plus expéditives pour convertir l'acide gallotannique en acide gallique; ces méthodes consistent dans l'emploi des acides et des alcalis caustiques.

Suivant *Liebig*, on dissout le précipité de sulfate de tannin dans l'eau, et on expose cette solution à un endroit chaud, dans un flacon bien bouché : la liqueur se colore peu à peu en brun; puis elle dépose lentement de gros cristaux d'acide gallique, qui ne tardent pas à brunir. La transformation s'effectue encore plus rapidement, en dissolvant le précipité de sulfate de tannin, à chaud, dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique avec 2 parties d'eau, et faisant bouillir la solution pendant quelques minutes; l'acide gallique cristallise par le refroidissement, mais il brunit plus encore que par la première méthode.

On obtient un résultat tout aussi favorable, sinon plus avantageux, en dissolvant l'extrait de noix de galle dans l'acide chlorhydrique bouillant, et faisant refroidir la liqueur après quelques minutes d'ébullition.

Büchner jeune prépare l'acide gallique en mêlant une lessive bouillante de soude caustique, de 1,40 densité, par petites portions successives, avec un extrait épais de noix de galle, jusqu'à ce que le mélange cesse d'écumer. On laisse ensuite refroidir le liquide, et on le sursature par l'acide chlorhydrique; l'acide gallique se dépose à l'état cristallin, et toute la masse se prend en une bouillie que l'on laisse égoutter. On lave l'acide d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, où il cristallise par refroidissement.

Par tous ces procédés, on obtient de l'acide gallique plus ou moins brun; on le décolore légèrement par du charbon de sang ou d'os. Mais *Büchner* a montré qu'en dissolvant l'acide dans de l'alcool hydraté de 0,90 densité, la matière reste non dissoute, et que cette solution donne une petite quantité d'acide coloré, que l'on décolore par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Pendant la cristallisation de l'acide gallique, il ne faut pas se hâter de décanter l'eau mère, parce que cette cristallisation met longtemps à s'achever.

L'acide gallique ainsi purifié cristallise en longues aiguilles soyeuses, par le refroidissement lent d'une dissolution saturée à la température de l'ébullition.

Ces aiguilles sont, d'après *Wackenroder*, des prismes droits rhomboïdaux, à deux arêtes opposées, fortement tronquées. Cristallisé lentement dans une infusion moisissante de noix de galle, il forme quelquefois un tissu de rhomboèdres. Il est incolore et inodore, mais il a une saveur légèrement acidule et styptique. A + 120 degrés, ces cristaux perdent 9,45 pour cent d'eau. L'acide anhydre qui reste se décompose à + 210 degrés, et passe à l'état d'acide pyrogallique, dont il sera question plus loin. D'après *Braconnot*, il fond et devient brunâtre à une température inférieure à + 210 degrés. Par le refroidissement, il se prend de nouveau en une masse cristalline, dont la majeure partie est de l'acide gallique sans altération. Quant à la substance brune qui s'y forme, sa dissolution précipite celle de colle; mais on ne sait pas encore jusqu'à quel point elle se rapproche de l'acide tannique.

D'après *Braconnot*, l'acide gallique exige environ 100 parties d'eau froide pour se dissoudre, tandis qu'il se dissout dans 3 parties d'eau bouillante. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau, mais il est peu soluble dans l'éther. L'acide gallique, dissous dans l'eau et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose. Il y produit des moisissures et une matière noire. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés. Les corps halogènes le décomposent sur-le-champ.

L'acide gallique ne précipite pas une solution de colle; mais, mêlé avec de la gomme, il la précipite, suivant les expériences de *Chevreul* et de *Pelletier*. On n'a pas examiné s'il y a là un indice pour préparer l'acide tannique artificiellement.

L'acide gallique a été analysé d'abord par *Pelouze*, et ensuite

enlever de temps à autre la pellicule de moisissu[illegible]
Peu à peu l'acide s'y prend en cristaux brun[illegible] t.
suffit de redissoudre dans l'eau bouillante et [illegible]
nouveau, pour les obtenir sans couleur.

Braconnot indique le procédé suiv[illegible]
de noix de galle avec de l'eau, et o[illegible]
un mois, à une température de 2[illegible]
la mouiller toutes les fois qu'el[illegible]
d'un mois, on exprime le lic[illegible]
on fait bouillir le résidu da[illegible] éduire la
exprime la masse. La diss[illegible] atomique
de l'acide gallique cristal[illegible] se nombreuse
avec 8 parties d'eau e[illegible] d'acide sont unis à
fournit, en se refroi[illegible] le poids atomique ici admis
Il y a cependan[illegible] jusqu'à présent examinées de
convertir l'acid[illegible] trouva le sel plombique, desséché à
consistent dan[illegible] de $\dot{P}b + C^7 H^6 O^5$; et il en conclut que l'acide
Suivant *I*[illegible]
dans l'eau [illegible] 120° est anhydre. Sans doute ceci n'est pas impos-
un flaco[illegible] c'est plus extraordinaire que si le sel plombique rete-
puis el[illegible] atome d'eau de cristallisation. Or, si l'acide desséché à
ne ta[illegible] 120° renfermait 1 atome d'eau, le poids atomique de l'acide
rar[illegible]ydre serait = 950,8, et l'acide analysé contiendrait 10,58
[illegible] pour cent d'eau. L'acide cristallisé contiendrait donc 1 atome
d'eau de plus; son poids atomique serait 1175,76, et son eau
= 9,567 pour cent.

Liebig, faisant ses expériences après celles de *Pelouze*, obtint un sel plombique, qu'il trouva composé de $\dot{P}b^2 + C^7 H^3 O^3$. Il en déduisit l'acide gallique anhydre = $C^7 H^3 O^2$, l'acide desséché à + 120° = $\dot{H}^2 + C^7 H^3 O^3$, et l'acide cristallisé = $\dot{H}^2 + C^7 H^3 O^3$.

Büchner jeune, analysant la plupart des gallates, constata que l'acide s'y trouve d'après la formule $C^7 H^6 O^5$. Quelques-uns perdirent, à une douce chaleur, 1 atome d'eau sur 2 atomes de sel; d'autres, 1 atome d'eau sur 1 atome de sel; d'autres enfin, 2 atomes d'eau sur 1 atome de sel; de telle façon que le résidu avait perdu, pour chaque atome de sel, $\frac{1}{2}$, 1 ou 2 atomes. Il est difficile de dire quelle est l'explication véritable, d'autant plus que tous les gallates ainsi traités, soumis à l'action de l'eau et d'un acide plus fort, donnaient toujours de l'acide gallique non altéré. La chose la plus naturelle serait de représenter l'acide gallique des-

ACIDE GALLIQUE.

405

obtient de l'acide gallique plus ou
ent par du charbon de sang
olvant l'acide dans de
te non dissoute,
de coloré,
l'eau

°, par $\dot{H} + C^7 H^4 O^4$. Dans ce cas, la perte de $\frac{1}{2}$ ou
a d'autre raison que la perte d'eau chimiquement
chaque atome de sel perd 2 atomes, l'un de
cristallisation, et l'autre de l'eau formée aux
l'acide, comme cela a lieu pour les citra-
nt que la partie ainsi altérée n'est pas
é auparavant par l'oxygène et l'hy-
veut immédiatement, au contact

ule $C^7 H^4 O^4$ comme la plus
ydre, et nous désignerons son

gallique forme des sels particuliers qui se dis-
même tendance à se décomposer à l'air libre que
es, lesquels donnent en tout le même résultat final par
ction de l'air. A l'état neutre et sec, ils se conservent sans altération. On peut les obtenir sous la forme de précipités ou de cristaux incolores d'une liqueur qui contient un très-léger excès d'acide gallique libre. Mais pour peu que la base soit en excès, surtout lorsque celle-ci est un alcali, l'acide commence à se décomposer, et sa couleur passe successivement par plusieurs nuances de jaune, de vert, de rouge et de brun, dont chacune indique probablement la formation d'une combinaison nouvelle et particulière. Dans ce phénomène, le carbone de l'acide gallique absorbe très-rapidement le gaz oxygène de l'air; et cette absorption continue jusqu'à ce que l'alcali se trouve saturé d'acide carbonique, ou que la totalité de l'acide gallique se soit transformée en une substance noire brune, qui se combine avec l'alcali, et qu'on peut précipiter par des acides.

Par un excès convenable d'hydrate potassique, on peut arrêter les changements de couleur; cette action ne porte pas sur le vert, mais sur le rouge: on peut ainsi, à l'aide de l'acétate plombique, obtenir un beau précipité rouge, dont la couleur se détériore facilement à l'air, et passe au brun par la dessiccation. On peut obtenir de la même manière la combinaison bleue. L'acide gallique ayant la propriété de produire des combinaisons vertes, on s'en sert ordinairement comme réactif pour constater la présence d'un alcali dans les eaux minérales: à cet effet, on ajoute à l'eau que

enlever de temps à autre la pellicule de moisissure qui la couvre. Peu à peu l'acide s'y prend en cristaux brunâtres ou gris, qu'il suffit de redissoudre dans l'eau bouillante et de faire cristalliser de nouveau, pour les obtenir sans couleur.

Braconnot indique le procédé suivant : On humecte la poudre de noix de galle avec de l'eau, et on la laisse tranquille, pendant un mois, à une température de 20 à 25 degrés, en ayant soin de la mouiller toutes les fois qu'elle commence à sécher. Au bout d'un mois, on exprime le liquide brun qui s'y trouve contenu; on fait bouillir le résidu dans de l'eau, on filtre le liquide, et on exprime la masse. La dissolution donne, par le refroidissement, de l'acide gallique cristallisé, d'un jaune grisâtre, qu'on fait bouillir avec 8 parties d'eau et $\frac{1}{6}$ de charbon animal; après quoi la liqueur fournit, en se refroidissant, des cristaux incolores.

Il y a cependant des méthodes beaucoup plus expéditives pour convertir l'acide gallotannique en acide gallique; ces méthodes consistent dans l'emploi des acides et des alcalis caustiques.

Suivant *Liebig*, on dissout le précipité de sulfate de tannin dans l'eau, et on expose cette solution à un endroit chaud, dans un flacon bien bouché : la liqueur se colore peu à peu en brun; puis elle dépose lentement de gros cristaux d'acide gallique, qui ne tardent pas à brunir. La transformation s'effectue encore plus rapidement, en dissolvant le précipité de sulfate de tannin, à chaud, dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique avec 2 parties d'eau, et faisant bouillir la solution pendant quelques minutes; l'acide gallique cristallise par le refroidissement, mais il brunit plus encore que par la première méthode.

On obtient un résultat tout aussi favorable, sinon plus avantageux, en dissolvant l'extrait de noix de galle dans l'acide chlorhydrique bouillant, et faisant refroidir la liqueur après quelques minutes d'ébullition.

Büchner jeune prépare l'acide gallique en mêlant une lessive bouillante de soude caustique, de 1,40 densité, par petites portions successives, avec un extrait épais de noix de galle, jusqu'à ce que le mélange cesse d'écumer. On laisse ensuite refroidir le liquide, et on le sursature par l'acide chlorhydrique ; l'acide gallique se dépose à l'état cristallin, et toute la masse se prend en une bouillie que l'on laisse égoutter. On lave l'acide d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, où il cristallise par refroidissement.

Par tous ces procédés, on obtient de l'acide gallique plus ou moins brun; on le décolore légèrement par du charbon de sang ou d'os. Mais *Büchner* a montré qu'en dissolvant l'acide dans de l'alcool hydraté de 0,90 densité, la matière reste non dissoute, et que cette solution donne une petite quantité d'acide coloré, que l'on décolore par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Pendant la cristallisation de l'acide gallique, il ne faut pas se hâter de décanter l'eau mère, parce que cette cristallisation met longtemps à s'achever.

L'acide gallique ainsi purifié cristallise en longues aiguilles soyeuses, par le refroidissement lent d'une dissolution saturée à la température de l'ébullition.

Ces aiguilles sont, d'après *Wackenroder*, des prismes droits rhomboïdaux, à deux arêtes opposées, fortement tronquées. Cristallisé lentement dans une infusion moisissante de noix de galle, il forme quelquefois un tissu de rhomboèdres. Il est incolore et inodore, mais il a une saveur légèrement acidule et styptique. A + 120 degrés, ces cristaux perdent 9,45 pour cent d'eau. L'acide anhydre qui reste se décompose à + 210 degrés, et passe à l'état d'acide pyrogallique, dont il sera question plus loin. D'après *Braconnot*, il fond et devient brunâtre à une température inférieure à + 210 degrés. Par le refroidissement, il se prend de nouveau en une masse cristalline, dont la majeure partie est de l'acide gallique sans altération. Quant à la substance brune qui s'y forme, sa dissolution précipite celle de colle; mais on ne sait pas encore jusqu'à quel point elle se rapproche de l'acide tannique.

D'après *Braconnot*, l'acide gallique exige environ 100 parties d'eau froide pour se dissoudre, tandis qu'il se dissout dans 3 parties d'eau bouillante. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau, mais il est peu soluble dans l'éther. L'acide gallique, dissous dans l'eau et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose. Il y produit des moisissures et une matière noire. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés. Les corps halogènes le décomposent sur-le-champ.

L'acide gallique ne précipite pas une solution de colle; mais, mêlé avec de la gomme, il la précipite, suivant les expériences de *Chevreul* et de *Pelletier*. On n'a pas examiné s'il y a là un indice pour préparer l'acide tannique artificiellement.

L'acide gallique a été analysé d'abord par *Pelouze*, et ensuite

par *Liebig*, qui sont parvenus tous les deux au même résultat. La composition empirique de l'acide, séché à + 120°, est:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	7	49,454
Hydrogène.....	6	3,521
Oxygène.....	5	47,025

Poids atomique: = 1063,28. On ne saurait pas en déduire la composition rationnelle; très-probablement son poids atomique est double, et l'acide gallique appartient à cette classe nombreuse des acides copulés, dans lesquels 2 atomes d'acide sont unis à 1 atome de copule. Quoi qu'il en soit, le poids atomique ici admis est applicable aux combinaisons jusqu'à présent examinées de l'acide gallique. *Pelouze* trouva le sel plombique, desséché à + 100°, composé de $\dot{P}b + C^7 H^6 O^5$; et il en conclut que l'acide desséché à + 120° est anhydre. Sans doute ceci n'est pas impossible, mais c'est plus extraordinaire que si le sel plombique retenait 1 atome d'eau de cristallisation. Or, si l'acide desséché à + 120° renfermait 1 atome d'eau, le poids atomique de l'acide anhydre serait = 950,8, et l'acide analysé contiendrait 10,58 pour cent d'eau. L'acide cristallisé contiendrait donc 1 atome d'eau de plus; son poids atomique serait 1175,76, et son eau = 9,567 pour cent.

Liebig, faisant ses expériences après celles de *Pelouze*, obtint un sel plombique, qu'il trouva composé de $\dot{P}b^2 + C^7 H^3 O^3$. Il en déduisit l'acide gallique anhydre = $C^7 H^3 O^3$, l'acide desséché à + 120° = $\dot{H}^2 + C^7 H^3 O^3$, et l'acide cristallisé = $\dot{H}^2 + C^7 H^3 O^3$.

Büchner jeune, analysant la plupart des gallates, constata que l'acide s'y trouve d'après la formule $C^7 H^6 O^5$. Quelques-uns perdirent, à une douce chaleur, 1 atome d'eau sur 2 atomes de sel; d'autres, 1 atome d'eau sur 1 atome de sel; d'autres enfin, 2 atomes d'eau sur 1 atome de sel; de telle façon que le résidu avait perdu, pour chaque atome de sel, $\frac{1}{2}$, 1 ou 2 atomes. Il est difficile de dire quelle est l'explication véritable, d'autant plus que tous les gallates ainsi traités, soumis à l'action de l'eau et d'un acide plus fort, donnaient toujours de l'acide gallique non altéré. La chose la plus naturelle serait de représenter l'acide gallique des-

séché à + 120°, par $\dot{H}$ + $C^7 H^4 O^4$. Dans ce cas, la perte de $\frac{1}{2}$ ou 1 atome d'eau n'a d'autre raison que la perte d'eau chimiquement combinée : lorsque chaque atome de sel perd 2 atomes, l'un de ceux-ci est de l'eau de cristallisation, et l'autre de l'eau formée aux dépens des éléments de l'acide, comme cela a lieu pour les citrates et certains tartrates. Tant que la partie ainsi altérée n'est pas fondue, et que l'espace occupé auparavant par l'oxygène et l'hydrogène est encore ouvert, on peut immédiatement, au contact de l'eau, rétablir l'acide gallique.

Nous admettrons donc ici la formule $C^7 H^4 O^4$ comme la plus probable de l'acide gallique anhydre, et nous désignerons son atome par $\overline{G}$.

Gallates. L'acide gallique forme des sels particuliers qui se distinguent par la même tendance à se décomposer à l'air libre que les tannates, lesquels donnent en tout le même résultat final par l'action de l'air. A l'état neutre et sec, ils se conservent sans altération. On peut les obtenir sous la forme de précipités ou de cristaux incolores d'une liqueur qui contient un très-léger excès d'acide gallique libre. Mais pour peu que la base soit en excès, surtout lorsque celle-ci est un alcali, l'acide commence à se décomposer, et sa couleur passe successivement par plusieurs nuances de jaune, de vert, de rouge et de brun, dont chacune indique probablement la formation d'une combinaison nouvelle et particulière. Dans ce phénomène, le carbone de l'acide gallique absorbe très-rapidement le gaz oxygène de l'air ; et cette absorption continue jusqu'à ce que l'alcali se trouve saturé d'acide carbonique, ou que la totalité de l'acide gallique se soit transformée en une substance noire brune, qui se combine avec l'alcali, et qu'on peut précipiter par des acides.

Par un excès convenable d'hydrate potassique, on peut arrêter les changements de couleur ; cette action ne porte pas sur le vert, mais sur le rouge : on peut ainsi, à l'aide de l'acétate plombique, obtenir un beau précipité rouge, dont la couleur se détériore facilement à l'air, et passe au brun par la dessiccation. On peut obtenir de la même manière la combinaison bleue. L'acide gallique ayant la propriété de produire des combinaisons vertes, on s'en sert ordinairement comme réactif pour constater la présence d'un alcali dans les eaux minérales : à cet effet, on ajoute à l'eau que

l'on examine une petite quantité d'acide gallique libre, et on l'abandonne à elle-même. Si celle-ci contient de l'alcali, elle prendra une couleur verte. Comme les gallates alcalins neutres sont très-décomposables au contact de l'air, on n'a pu étudier que les sels avec excès d'acide. La magnésie seule est assez forte, comme base, pour former avec l'acide gallique un sel neutre.

Gallate potassique, $\dot{K}\,\overline{G} + 2\,\dot{H}\,\overline{G} + \dot{H}$. On l'obtient, suivant *Büchner*, en dissolvant l'acide dans l'alcool, et y versant goutte à goutte une faible solution alcoolique d'hydrate potassique: le sel se précipite en flocons blancs. On continue à y verser la solution alcaline jusqu'à ce qu'il se manifeste, à la surface du liquide, des stries vertes qui ne perdent pas leur couleur par l'agitation. On recueille ensuite le précipité sur un filtre, on le lave à l'alcool, on l'exprime, et on le dessèche dans le vide. Il est alors blanc et cristallin. A + 100°, il ne perd pas son atome d'eau de cristallisation. A l'air humide, il prend une teinte verte. Il est soluble dans l'eau; la solution a une saveur acidule, mais elle ne tarde pas à brunir à l'air. Quand on la mêle aussitôt avec de l'alcool, le sel se dépose en petites aiguilles déliées. Par l'addition d'un peu de potasse libre, la solution de gallate potassique se colore en vert, et, au bout de quelques instants, l'alcool en sépare une matière poisseuse brune.

Gallate sodique, $\dot{N}a\,\overline{G} + \dot{H}\,\overline{G} + 6\,\dot{H}$. Il se précipite dans l'alcool, comme le sel potassique; mais le précipité est blanc, granuleux, cristallin. Une solution aqueuse, saturée à chaud, laisse, par le refroidissement, déposer le sel sous forme de petites aiguilles feuilletées. Si la décomposition à l'air n'est pas encore très-avancée, l'alcool le précipite sous forme de lamelles jaunes, qui ressemblent à de l'or musif, mais donnent une poudre presque incolore. A + 100°, le sel perd toute son eau de cristallisation, qui est de 22 pour cent.

Gallate ammonique, $\dot{A}m\,\overline{G} + \dot{H}\,\overline{G} + 2\,\dot{H}$. Il se produit quand on fait arriver du gaz ammoniac dans une solution d'acide gallique: le sel commence à se déposer peu à peu sous forme d'une poudre blanche, volumineuse, légère, cristalline, qui, par le lavage à l'alcool, se débarrasse d'un excès possible d'ammoniaque ou d'acide gallique. Une solution aqueuse saturée tiède laisse, par le refroidissement, déposer le sel en aiguilles irrégulières, de cou-

leur brunâtre. On peut encore préparer le gallate ammonique en mêlant exactement 2 atomes d'acide gallique cristallisé avec 1 atome de bicarbonate ammonique, humectant le mélange d'un peu d'eau, et, après que l'effervescence a cessé, le desséchant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique : il reste, sous forme d'une poudre blanc grisâtre.

Suivant *Robiquet*, quand on expose l'acide gallique en poudre, desséché à + 120°, à un courant de gaz d'ammoniac sec, l'acide s'échauffe au contact de l'ammoniaque ; et si, après que l'acide a pris environ la moitié de l'ammoniaque qu'il peut absorber, on interrompt l'opération, on obtient un corps soluble dans l'eau, à réaction acide, et susceptible de cristalliser, par évaporation, sans se décomposer ni brunir. Si l'analyse que *Robiquet* en a faite était exacte, ce corps serait de l'acide gallammique $= \dot{H}\,\bar{G} + \dot{N}H^2\,C^7\,H^4\,O^3 + \dot{H}$. Mais on n'a pas fait d'autres recherches à ce sujet. — Si, dans la préparation de ce composé, on continue à saturer le gaz ammoniac, ou que l'on emploie, dès le principe, de l'acide gallique cristallisé, non desséché à + 120°, on obtient le même sel transitoire, ci-dessus indiqué.

Gallate barytique. En versant goutte à goutte une solution d'acide gallique dans une solution de chlorure barytique, mêlée d'un peu d'ammoniaque caustique ou d'eau de baryte, il se précipite un composé dont la capacité de saturation est encore inconnue : il s'altère au contact de l'air, en passant du bleu clair au bleu foncé. L'acétate barytique, traité par l'acide gallique, n'abandonne, par l'évaporation jusqu'à siccité, aucune trace d'acide acétique.

On obtient du bigallate barytique, en dissolvant du carbonate barytique dans une solution bouillante d'acide gallique. Il est si peu soluble, qu'une partie se précipite ; aussi, dès qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on ajoute une plus grande quantité d'eau bouillante, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous ; puis, après quelques minutes d'ébullition, on filtre la liqueur encore chaude, et on l'évapore bouillante presque jusqu'à siccité. Le sel cristallise à la surface en lamelles déliées, qui tombent bientôt au fond et se renouvellent. Après la décantation du liquide, on lave le sel à l'alcool exempt d'air, pour enlever un excès possible d'acide gallique. La solution de ce sel, saturée

bouillante, ne dépose rien par le refroidissement; mais par l'évaporation il est difficile de l'obtenir blanc. Il se compose, selon *Büchner*, de $\dot{B}a\,\overline{G} + \dot{H}\,\overline{G} + 3\,\dot{H}$. Il ne perd rien de son eau de cristallisation à + 100°, et se dissout difficilement dans l'eau et dans l'alcool. En essayant d'évaporer la solution, préparée à la température de l'ébullition, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on voit le sel cristalliser irrégulièrement sur les bords du liquide.

Gallate strontique. La strontiane se comporte avec l'acide gallique comme la baryte. Le bigallate cristallise plus difficilement par l'évaporation de la liqueur à la température de l'ébullition : il forme une pellicule d'aiguilles fines, qui se conserve très-bien à l'air. Il se compose de $\dot{S}r\,\overline{G} + \dot{H}\,\overline{G} + 4\,\dot{H}$, et ne perd rien de son eau à + 100°.

Le *gallate calcique* est analogue au gallate barytique. Le *bigallate calcique* cristallise en longues aiguilles $= \dot{C}a\,\overline{G} + \dot{H}\,\overline{G} + 3\,\dot{H}$.

Gallates magnésiques. a. Sel neutre, $\dot{M}g\,\overline{G} + 2\,\dot{H}$. On l'obtient en mêlant ensemble des solutions bouillantes d'acétate magnésique et d'acide gallique, et soumettant le mélange à l'évaporation : il se dégage de l'acide acétique, et il se précipite du gallate magnésique, pendant que la masse se change en une bouillie blanche que l'on étend d'eau bouillante ; on recueille aussitôt le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, et on le dessèche. C'est une poudre blanche extrêmement fine. *b. Soussel.* La magnésie se combine avec l'acide gallique pour former des soussels insolubles dans l'eau : une solution d'acide gallique abandonne tout son acide par la digestion avec l'hydrate magnésique. En mêlant une solution bouillante d'acide gallique avec de la magnésie, par petites portions successives, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, on obtient un précipité blanc, lourd, grenu, insoluble dans l'acide gallique bouillant, et qui se rapproche de la composition du sursel. *Büchner* a analysé trois soussels magnésiques, dans lesquels 1 atome d'hydrate magnésique était combiné avec 2, 3 et 6 atomes de sel neutre. Ils étaient tous blancs et pulvérulents, mais ils brunissaient à l'air, par suite de la transformation de l'acide. On ne pourrait guère les regarder que comme un mélange de sel neutre et de soussel. Quand on le fait bouillir avec

l'acide gallique libre, une partie se dissout en constituant un sursel; en mêlant cette solution avec de l'alcool, on obtient de l'acide libre dans la liqueur, pendant qu'il se précipite un sel neutre qui contient 3 atomes d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 1 atome de plus que le sel d'abord décrit.

Le gallate aluminique n'est pas connu à l'état neutre. *Büchner* prépare le sursel de la manière suivante : On décompose l'alun par du sucre de plomb, et, à l'aide du sulfide hydrique, on débarrasse la solution aluminique d'un excès de plomb ; puis on la mêle avec une solution chaude d'acide gallique, et on la maintient à + 40° ou 45°. Peu à peu elle se prend en un magma épais, que l'on traite par l'eau sur un filtre : il reste une matière blanche, volumineuse, que l'on lave et dessèche au-dessus de l'acide sulfurique. C'est alors une poudre blanche, légère, qui se compose $4\dddot{\mathrm{Al}}\,\overline{\mathrm{G}}^3 + \dot{\mathrm{H}}\,\overline{\mathrm{G}} + 11\dot{\mathrm{H}}$. Cette eau peut être éliminée par la chaleur ; mais elle y reste avec tant d'opiniâtreté, qu'une température de + 200° ne l'expulse que lentement. L'acide gallique donne facilement avec l'alumine des combinaisons basiques. L'hydrate aluminique précipite, sans altération, l'acide gallique de sa dissolution aqueuse. La solution d'où le sursel a été précipité laisse, étant filtrée et chauffée jusqu'à l'ébullition, déposer du gallate aluminique qui n'a pas été analysé.

Les autres *bases terreuses* forment, avec l'acide gallique, des combinaisons insolubles qui n'ont pas été examinées. Le *gallate thorique* se dissout, en petite quantité, dans l'acide gallique libre.

Le *gallate manganeux*, $\dot{\mathrm{Mn}}\,\overline{\mathrm{G}} + \dot{\mathrm{H}}$, préparé comme le sel magnésique, se précipite sous forme d'une poudre blanche, granuleuse, qui brunit par le lavage. Quand même on réussirait à opérer le lavage sans coloration, le composé ne tarderait pas cependant à brunir par la dessiccation. Suivant *Büchner*, la composition du composé brun est $= 6\,\dot{\mathrm{Mn}}\,\overline{\mathrm{G}} + \dot{\mathrm{Mn}}\,\dot{\mathrm{H}} + 9\,\dot{\mathrm{H}}$. La couleur brune est due à l'oxyde manganoso-manganique qui abandonne probablement l'acide à mesure qu'il se forme. La combinaison ne doit pas être regardée comme définie.

Le *gallate ferreux* est un composé incolore et soluble dans l'eau ; on ne l'obtient pas en précipitant les sels ferreux par l'acide gallique libre ou par les surgallates alcalins ; on ne l'ob-

tient pas même en se servant d'une solution de carbonate ferreux dans de l'eau chargée d'acide carbonique. Dès qu'il y a contact d'oxygène, il commence à se colorer d'abord en rougeâtre, puis en violet, enfin en beau bleu foncé; tant qu'il conserve ces teintes, il reste en dissolution, mais, devenu tout à fait noir, il se précipite. C'est alors du *gallate ferroso-ferrique*. Cette combinaison se forme et se précipite sur-le-champ, quand on mêle du gallate alcalin avec la solution d'un sel ou soussel ferroso-ferrique. Elle se produit également quand on ajoute de l'acide gallique à un sel ferrique; mais, dans ce cas, une certaine quantité d'oxyde ferrique est réduite à l'état d'oxyde ferreux. En chauffant la solution d'un sel ferrique, noircie par de l'acide gallique, jusqu'à l'ébullition, on voit que tout l'oxyde ferrique se réduit, aux dépens de l'acide gallique, en tant que celui-ci suffit à l'oxyde ferreux; et la liqueur devient incolore. En ajoutant une solution alcoolique d'acide gallique à une solution alcoolique de sulfate ferrique, on obtient le même précipité noir, mais en même temps il se précipite de petits cristaux blancs de sulfate ferreux. Le gallate ferrique ne paraît donc exister qu'en combinaison avec le gallate ferreux. Notre encre ordinaire, dont la couleur noire est primitivement due à du gallate ferroso-ferrique, ne renferme plus, au bout de quelques mois, que la combinaison noire d'acide gallique. Quand on la mêle ensuite avec de l'acide chlorhydrique, de manière à en faire disparaître la couleur, et qu'on l'agite avec de l'éther, on voit que ce dernier enlève l'acide gallique, qui reste cristallisé après l'évaporation du liquide.

Gallate cobaltique, $\dot{C}o\,\overline{G} + 3\,\dot{H}$. On le prépare comme le sel cobaltique. Par l'ébullition, il se dépose sous forme d'un magma cramoisi que l'on peut laver et dessécher. Desséché à + 100°, le sel brunit, pendant qu'il se dégage un gaz; mais on n'a pas examiné la nature de cette altération. En faisant bouillir l'hydrate cobaltique avec une solution d'acide gallique, suffisante pour n'être pas complétement précipitée, on obtient un soussel rouge-brun, formé de $3\,\dot{C}o\,\overline{G} + 2\,\dot{C}o\,\dot{H} + 2\,\dot{H}$. Un excès d'hydrate précipite l'acide complétement.

Gallate niccolique. Il se prépare comme le sel précédent. C'est un composé pulvérulent, vert clair, qui paraît être neutre. L'hydrate niccolique, bouilli avec une solution d'acide gallique en

excès, donne un soussel qui, selon *Büchner*, se compose de $3\dot{N}i\overline{G} + \dot{N}i\dot{H} + 3\dot{H}$.

Mais, d'après la préparation de ces sels insolubles de cobalt et de nickel, il est impossible de juger si ce sont des mélanges accidentels de sels neutres avec un soussel.

Le *gallate zincique* se précipite quand on traite les sels zinciques, soit par l'acide gallique, soit par un gallate alcalin. En précipitant incomplétement l'acétate zincique par l'acide gallique, on obtient un dépôt volumineux qui se tasse peu à peu dans le liquide, et prend un aspect presque cristallin. Il se trouve alors changé en un soussel qui perd à + 100° toute l'eau de cristallisation, et devient $= \dot{Z}n^2\overline{G}$ ou $\dot{Z}n\overline{G} + \dot{Z}n$.

Gallate stanneux. En traitant par l'acide gallique une solution chlorhydrique de zinc, neutralisée par l'ammoniaque, on obtient en dépôt une poudre fine, blanche, cristalline; la formation de ce dépôt n'a pas lieu si la liqueur est acide. Lavé et desséché à l'air, il ne perd rien à + 100°; il se compose alors, suivant *Büchner*, de $2\dot{S}n + C^7H^2O^3$. Il renferme donc de l'acide gallique transformé, qui a perdu les éléments de 1 atome d'eau. Par la dissolution dans l'acide chlorhydrique, ces éléments sont repris, et l'acide gallique se reconstitue.

Gallate plombique. En mêlant une solution chaude d'acide gallique avec une solution d'acétate plombique non suffisante pour précipiter tout l'acide gallique, on obtient un précipité blanc, qui est, d'après *Pelouze*, $= \dot{P}b\overline{G} + \dot{H}$. Laissé longtemps en contact avec la liqueur, il s'altère, et se transforme en une poudre cristalline, brillante, qui se compose, selon *Büchner*, de $2\dot{P}b\overline{G} + \dot{H}$. Entre + 100° et 150°, il perd son atome d'eau, et il reste le sel anhydre $= \dot{P}b\overline{G}$ ou $\dot{P}b\,C^7H^4O^4$.

En traitant une solution bouillante d'acétate plombique par l'acide gallique, de manière qu'un excès de sel plombique reste dans la liqueur, on obtient un sel basique sous forme d'un précipité blanc, floconneux. Bouilli pendant quelque temps, il devient jaune et cristallin; sa composition est alors analogue au sel stanneux ci-dessus indiqué, savoir : $= 2\dot{P}b + C^7H^2O^3$. Une solution d'acide gallique, digérée avec de l'oxyde plombique, cède tout son acide à ce dernier.

enlever de temps à autre la pellicule de moisissure qui la couvre. Peu à peu l'acide s'y prend en cristaux brunâtres ou gris, qu'il suffit de redissoudre dans l'eau bouillante et de faire cristalliser de nouveau, pour les obtenir sans couleur.

Braconnot indique le procédé suivant : On humecte la poudre de noix de galle avec de l'eau, et on la laisse tranquille, pendant un mois, à une température de 20 à 25 degrés, en ayant soin de la mouiller toutes les fois qu'elle commence à sécher. Au bout d'un mois, on exprime le liquide brun qui s'y trouve contenu ; on fait bouillir le résidu dans de l'eau, on filtre le liquide, et on exprime la masse. La dissolution donne, par le refroidissement, de l'acide gallique cristallisé, d'un jaune grisâtre, qu'on fait bouillir avec 8 parties d'eau et $\frac{1}{6}$ de charbon animal; après quoi la liqueur fournit, en se refroidissant, des cristaux incolores.

Il y a cependant des méthodes beaucoup plus expéditives pour convertir l'acide gallotannique en acide gallique; ces méthodes consistent dans l'emploi des acides et des alcalis caustiques.

Suivant *Liebig*, on dissout le précipité de sulfate de tannin dans l'eau, et on expose cette solution à un endroit chaud, dans un flacon bien bouché : la liqueur se colore peu à peu en brun; puis elle dépose lentement de gros cristaux d'acide gallique, qui ne tardent pas à brunir. La transformation s'effectue encore plus rapidement, en dissolvant le précipité de sulfate de tannin, à chaud, dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique avec 2 parties d'eau, et faisant bouillir la solution pendant quelques minutes; l'acide gallique cristallise par le refroidissement, mais il brunit plus encore que par la première méthode.

On obtient un résultat tout aussi favorable, sinon plus avantageux, en dissolvant l'extrait de noix de galle dans l'acide chlorhydrique bouillant, et faisant refroidir la liqueur après quelques minutes d'ébullition.

Büchner jeune prépare l'acide gallique en mêlant une lessive bouillante de soude caustique, de 1,40 densité, par petites portions successives, avec un extrait épais de noix de galle, jusqu'à ce que le mélange cesse d'écumer. On laisse ensuite refroidir le liquide, et on le sursature par l'acide chlorhydrique ; l'acide gallique se dépose à l'état cristallin, et toute la masse se prend en une bouillie que l'on laisse égoutter. On lave l'acide d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, où il cristallise par refroidissement.

Par tous ces procédés, on obtient de l'acide gallique plus ou moins brun; on le décolore légèrement par du charbon de sang ou d'os. Mais *Büchner* a montré qu'en dissolvant l'acide dans de l'alcool hydraté de 0,90 densité, la matière reste non dissoute, et que cette solution donne une petite quantité d'acide coloré, que l'on décolore par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Pendant la cristallisation de l'acide gallique, il ne faut pas se hâter de décanter l'eau mère, parce que cette cristallisation met longtemps à s'achever.

L'acide gallique ainsi purifié cristallise en longues aiguilles soyeuses, par le refroidissement lent d'une dissolution saturée à la température de l'ébullition.

Ces aiguilles sont, d'après *Wackenroder*, des prismes droits rhomboïdaux, à deux arêtes opposées, fortement tronquées. Cristallisé lentement dans une infusion moisissante de noix de galle, il forme quelquefois un tissu de rhomboèdres. Il est incolore et inodore, mais il a une saveur légèrement acidule et styptique. A + 120 degrés, ces cristaux perdent 9,45 pour cent d'eau. L'acide anhydre qui reste se décompose à + 210 degrés, et passe à l'état d'acide pyrogallique, dont il sera question plus loin. D'après *Braconnot*, il fond et devient brunâtre à une température inférieure à + 210 degrés. Par le refroidissement, il se prend de nouveau en une masse cristalline, dont la majeure partie est de l'acide gallique sans altération. Quant à la substance brune qui s'y forme, sa dissolution précipite celle de colle; mais on ne sait pas encore jusqu'à quel point elle se rapproche de l'acide tannique.

D'après *Braconnot*, l'acide gallique exige environ 100 parties d'eau froide pour se dissoudre, tandis qu'il se dissout dans 3 parties d'eau bouillante. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau, mais il est peu soluble dans l'éther. L'acide gallique, dissous dans l'eau et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose. Il y produit des moisissures et une matière noire. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés. Les corps halogènes le décomposent sur-le-champ.

L'acide gallique ne précipite pas une solution de colle; mais, mêlé avec de la gomme, il la précipite, suivant les expériences de *Chevreul* et de *Pelletier*. On n'a pas examiné s'il y a là un indice pour préparer l'acide tannique artificiellement.

L'acide gallique a été analysé d'abord par *Pelouze*, et ensuite

son poids d'acide gallique, et on ne peut en enlever l'acide sulfurique par le lavage. C'est un acide particulier qui pourra être appelé :

Acide rufigallique (*Acidum rufigallicum*) (1).

Il a été découvert et décrit par *Robiquet*. Il forme de petits cristaux polyédriques, d'un beau rouge kermès, qui à + 100° prennent une couleur mate en perdant 10 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau. Il est presque insoluble dans l'eau : il ne s'en dissout que $\frac{3}{10000}$ de son poids. A l'air libre, il peut être fortement chauffé sans se fondre; mais tout à coup il commence à se carboniser et à se sublimer; le charbon se recouvre de petits cristaux rouge cinabre. L'acide, desséché à + 120°, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	7	55,305
Hydrogène.	4	2,625
Oxygène.	4	42,070

On n'a pas de raison pour regarder cet acide comme anhydre; et, bien qu'on n'ait encore fait aucune analyse d'un rufigallate, on pourrait représenter l'acide rufigallique par $\dot{H} + C^7 H^2 O^3$. Dans ce cas, le poids atomique de l'acide anhydre est = 838,32. L'acide hydraté a pour poids atomique 950,80, et il renferme 11,83 pour cent d'eau de cristallisation. L'acide cristallisé est $= \dot{H} C^7 H^2 O^3 + \dot{H}$; il a pour poids atomique 1063,28, et renferme 10,578 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100°.

Cet acide hydraté est isomère avec l'acide gallique. Sa formation est due à ce que l'acide sulfurique enlève à l'acide gallique de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions pour former de l'eau.

Rufigallates. Ces sels n'ont pas encore été étudiés. On sait seulement que l'acide rufigallique neutralise complétement l'hydrate potassique. La solution du rufigallate potassique est rouge, et dépose, par l'évaporation dans le dessiccateur, des cristaux de même couleur. *Robiquet* teignit en rouge un morceau d'étoffe en

(1) Voyez la note de la page 401.

le chauffant dans une solution de ce sel, après l'avoir auparavant trempé, dans un mordant formé d'alun et de vitriol de fer, dans l'eau; mais la couleur de l'étoffe disparut par l'action du chlore.

Le même acide, ou du moins un acide tout à fait semblable, se prépare, suivant *Heumann*, avec une infusion d'écorce de pommier. Cette écorce contient beaucoup d'acide gallique, indépendamment d'une espèce de tannin qui ne paraît pas être l'acide gallotannique. Quand on traite une infusion concentrée d'écorce de pommier par l'acide chlorhydrique, il se précipite une combinaison jaune. En ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique en faible excès, et le faisant digérer longtemps à une température qui ne s'élève pas jusqu'à l'ébullition, on voit le précipité devenir peu à peu rouge, passant par plusieurs nuances, depuis le rouge écarlate jusqu'au pourpre le plus beau. Séparé par le filtre, lavé et séché, il possède les propriétés suivantes: il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool avec une couleur cramoisie magnifique; l'eau l'en précipite, en grande partie, sous forme de flocons rouges, pendant que le liquide devient rose. Il se dissout, avec la même couleur, dans l'acide acétique; la solution est précipitée par l'eau. Il se dissout avec une couleur rouge dans la potasse caustique; le sel marin l'en précipite en flocons rouges. Il ne se dissout pas dans les acides oxalique, tartrique et citrique. La solution alcoolique est précipitée en rouge par le sucre de plomb.

b. Action de l'acide nitrique. L'acide gallique se dissout en brun dans l'acide nitrique concentré : il se produit de l'acide oxalique.

3. *Action des alcalis caustiques.* En faisant, pendant quelques heures, bouillir du gallate potassique en excès au contact de l'air, et remplaçant de temps à autre l'eau qui s'évapore, on voit que l'acide gallique se décompose complétement. La solution se colore en brun foncé; et quand on la sursature par l'acide chlorhydrique, il se précipite un acide noir brunâtre, huminoïde. Pour préparer cet acide, on peut, à la place de l'acide gallique, employer l'acide gallotannique, ou l'extrait de noix de galle. On pourra l'appeler *acide apotannique. Büchner* lui a donné le nom d'*acide tannomélanique.*

Cet acide est insoluble dans l'eau, comme les acides d'humus en général. Il rougit la teinture de tournesol, et se combine avec la potasse pour former un sel brun foncé soluble: l'acide n'en est

pas éliminé par l'acide acétique : il chasse, au contraire, ce dernier de l'acétate potassique. L'apotannate potassique donne, avec l'acétate plombique, un précipité brun foncé, qui, selon *Büchner*, se compose de $2\,\dot{P}b + C^{14}H^{10}O^{7}$. L'acide apotannique pourrait dériver de l'acide gallique de la manière suivante : 3 atomes d'acide gallique perdent 7 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et 5 atomes d'oxygène, qui forment de l'acide carbonique et de l'eau par l'intervention de 10 atomes d'oxygène de l'air.

4. *Action des sels barytiques et calciques. a. Action du carbonate calcique* ou *barytique.* Lorsqu'on dissout de l'acide gallique dans de l'eau acidulée d'acide carbonique contenant du carbonate barytique ou calcique, on voit cette solution, au contact de l'air, se colorer, suivant *Wackenroder*, d'abord en bleu, puis en bleu foncé, tout en restant limpide. L'alcool y produit un précipité bleu foncé, qui est une combinaison de la base avec un acide particulier. Cet acide pourra recevoir le nom d'acide *cyanogallique*, à cause de sa propriété de former des sels bleus. La même combinaison se manifeste lorsque le gallate de baryte bleuit à l'air. Séparé de la base à l'aide de l'acide sulfurique étendu, l'acide cyanogallique se dissout en rouge dans l'eau ; mais il donne de nouveau naissance à un sel bleu, quand on la sature avec la base. La couleur rouge de l'acide libre avait déterminé *Wackenroder* à proposer le nom d'*acide gallérythrique* (de ἐρυθρός, rouge).

b. Action du chlorure calcique. D'après *Robiquet*, l'acide gallique se métamorphose avec dégagement de gaz acide carbonique, quand on le traite avec une solution de 2 parties de chlorure calcique dans 5 parties d'eau. Lorsque ensuite, par la concentration, la température de la liqueur s'est élevée à + 120° ou 122°, il se produit un précipité jaune, granuleux, composé de polyèdres translucides microscopiques. C'est une combinaison de chlorure calcique avec un produit de transformation de l'acide gallique. Desséché à + 30°, il ne perd plus rien de son poids à + 120°. Quand on l'expose ensuite sur du papier à l'action de l'air humide, le chlorure calcique tombe en déliquium, pendant que la transformation de l'acide gallique continue au point que le papier finit par se colorer en noir.

5. *Action de la chaleur.* Soumis à la distillation sèche, l'acide gallique dégage, par une chaleur graduellement augmentée, du

gaz acide carbonique, pendant qu'il se forme des cristaux incolores d'acide pyrogallique. Chauffé tout à coup plus fortement, il laisse un résidu noir qui est un acide particulier, l'acide *apogallique*. Cet acide ne se décompose qu'à une température encore plus élevée, en donnant des produits pyrogénés.

C. Acide pyrogallique (*Acidum pyrogallicum*) (1).

Cet acide fut également observé pour la première fois par *Scheele*, qui cependant le confondit avec l'acide gallique. La sublimation de l'acide gallique fut ensuite considérée comme un moyen de purifier cet acide. Néanmoins *Léopold Gmelin* fit remarquer qu'il y avait des différences entre les deux acides. Enfin, *Braconnot* démontra que l'acide sublimé est un acide particulier, et il lui donna le nom d'*acide pyrogallique*. Il a été étudié ensuite par *Pelouze* d'une manière très-satisfaisante.

Pour le préparer, on introduit de l'acide gallique pur et anhydre dans une cornue qu'on tient plongée dans un bain d'huile ou de chlorure zincique, marquant + 210° à 220° au thermomètre. Par ce moyen l'acide se sublime, et recouvre le dôme de la cornue de lames cristallines d'une blancheur éclatante; il ne se forme pas de trace d'eau ni de matières empyreumatiques ou de gaz combustibles : on n'obtient que du gaz acide carbonique, que l'hydrate potassique absorbe sans résidu. Par conséquent l'acide gallique ne se réduit, par ce moyen, qu'en acide pyrogallique et en acide carbonique.

Stenhouse prépare cet acide par le procédé suivant : Il dessèche fortement de l'extrait de noix de galle, en le chauffant dans un vase plat surmonté d'un dôme de papier, comme pour la préparation de l'acide bènzoïque, d'après la méthode de *Mohr*. On pose le vase de fer sur un fourneau, dont on maintient la température, autant que possible, aux environs de + 185°. L'extrait de noix de galle donne à peu près 10 $\frac{1}{3}$ pour cent d'acide sublimé.

L'acide pyrogallique est d'un blanc de neige; il forme des cristaux lamelleux. Il est inodore; sa saveur est fraîche et amère.

(1) Consultez : *Sur l'acide pyrogallique et quelques substances astringentes, etc.*; par Stenhouse. (Annales de Liebig, t. XLV, p. 1). En allemand. — Voyez, pour les sources plus anciennes, la note de la page 407.

(*Note du traducteur.*)

Il rougit à peine le papier de tournesol. Il entre en fusion vers + 115°, et se prend de nouveau en une masse cristalline, et rayonnée par le refroidissement. Il entre en ébullition et se sublime vers + 210°. Sa vapeur est incolore, et provoque la toux. A + 250°, il noircit fortement, dégage de l'eau, et laisse une masse charbonneuse sur laquelle je reviendrai. A + 13°, 2 $\frac{1}{4}$ parties d'eau suffisent pour en dissoudre une d'acide pyrogallique. La solution évaporée dans le vide fournit l'acide cristallisé en aiguilles. L'acide pyrogallique en dissolution dans l'eau se colore, peu à peu, par l'exposition à l'air, et se détruit en quelques jours, en se transformant en une poudre brune. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Réactions les plus saillantes de l'acide pyrogallique : 1° une goutte de sa dissolution, qu'on laisse tomber dans un lait de chaux, y produit une tache purpurine, qui passe bientôt au brun; 2° avec les sels ferreux, l'acide pyrogallique se colore en bleu foncé, et avec les sels ferriques, en brun foncé. Une addition légère d'un sel ferrique à la dissolution de l'acide produit une coloration bleue foncée, ce qui pourrait le faire confondre avec de l'acide gallique; mais cette coloration ne se produit pas, si l'addition est abondante et instantanée. La raison en est que le sel ferrique, ajouté en petite quantité, est réduit, par l'acide très-décomposable, à l'état de sel ferreux, cause de la coloration. Lorsqu'on y ajoute une plus grande quantité de sel ferrique, celui-ci s'altère aussi, il est vrai, par l'évaporation; mais il ne se dégage pas de trace d'acide carbonique, et il reste dans la liqueur un sel ferreux.

Si on concentre la liqueur obtenue par l'acide pyrogallique et le sulfate ferrique, elle laisse déposer des cristaux de sulfate ferreux. Le sel ferreux qui reste dans l'eau mère en est précipité par l'alcool. La solution retient de l'acide sulfurique libre, et une substance brune formée aux dépens de l'acide pyrogallique. Cette substance est exempte de fer; elle a une saveur astringente, et elle précipite abondamment la solution de gélatine. Par conséquent elle paraît contenir un tannin qui, toutefois, n'a pas été examiné ultérieurement. L'acide pyrogallique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans se colorer, même quand on chauffe légèrement. Mêlé avec des dissolutions d'or, d'argent et de mercure, il réduit ces métaux sur-le-champ.

L'acide pyrogallique, tel qu'on l'obtient par la sublimation, ne

contient point d'eau combinée. Il a été analysé d'abord par moi (1), puis par *Pelouze* et par *Liebig*, et nous avons obtenu tous les trois le même résultat, savoir :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	6	57,187
Hydrogène.	6	4,750
Oxygène..	3	38,063

Poids atomique : 788,16. Formule : $C^6 H^6 O^3 = p\overline{G}$. L'acide est anhydre, à en juger d'après sa faible capacité de saturation, ainsi que d'après les analyses des pyrogallates neutres et basiques. *Stenhouse* l'établit $= C^8 H^8 O^4$, d'après l'analyse du sel plombique; mais la composition de ce sel ne s'accorde pas avec le poids atomique indiqué.

L'acide pyrogallique provient de l'acide gallique hydraté $= \dot{H} + C^7 H^4 O^4$, par la combinaison de 1 atome de carbone avec 2 atomes d'oxygène, pour former 1 atome d'acide carbonique. L'un des atomes de l'oxygène est emprunté à l'eau, et l'autre à l'acide gallique, pendant que l'hydrogène de l'eau se combine avec le restant pour former $C^6 H^6 O^3$.

Pyrogallates. Ils sont peu connus. Plus solubles dans l'eau que les gallates, ils ont, comme ceux-ci, une très-grande tendance à se décomposer au contact de l'air; de sorte qu'il faut les évaporer dans le vide pour empêcher qu'ils ne se colorent. Dissous dans l'eau et exposés à l'air, ils se colorent d'abord en jaune, puis en violet, et finalement en brun. L'acide pyrogallique élimine l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais il ne dissout pas les carbonates terreux.

Le *pyrogallate potassique*, $\dot{K}\, p\overline{G}$, cristallise, d'après *Pelouze*, en tables rhomboïdales.

Le *pyrogallate sodique*, $\dot{N}a\, p\overline{G}$, est très-soluble.

Pyrogallate ammonique, $\dot{A}m\, p\overline{G}$. On l'obtient le plus facilement, en mêlant une solution concentrée de l'acide avec un peu

(1) A l'époque où j'ai fait mon analyse, on regardait l'acide pyrogallique comme identique avec l'acide gallique, et c'est pour cette raison qu'il se trouvait primitivement décrit sous ce nom.

plus de carbonate ammoniacal solide qu'il n'en faut pour colorer l'acide, et plaçant la liqueur sur un vase plat dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. L'excès du sel ammoniacal s'évapore avec l'eau, et il reste une masse saline grise, qui devient d'abord verdâtre, et ensuite brune, dès qu'elle arrive au contact de l'air.

Le *pyrogallate aluminique*, $p\overline{G}^3$, se prépare en dissolvant l'hydrate aluminique gélatineux dans l'acide. On obtient de cette manière un liquide qui a une saveur très-astringente, et qui, à l'instar de l'acétate aluminique, se trouble à chaud, et se clarifie de nouveau en refroidissant. Il a, en outre, la propriété de précipiter la solution de colle, de rougir le papier de tournesol plus fortement que ne le fait l'acide seul, et de donner des cristaux par l'évaporation.

Le *pyrogallate plombique*, $\dot{P}b\ p\overline{G}$, s'obtient, soit en précipitant de l'acétate plombique par une solution d'acide pyrogallique, soit en décomposant du nitrate plombique au moyen du pyrogallate ammonique. Il se présente sous la forme d'un précipité blanc et volumineux, qui se tasse, et devient grenu par l'ébullition. Pour l'obtenir sans couleur, il faut le dessécher dans le vide, après en avoir exprimé le liquide. Exposé à l'air tandis qu'il est humide, il devient d'abord gris, puis brun.

En versant goutte à goutte de l'acétate plombique dans une solution d'acide pyrogallique, sans précipiter la totalité de l'acide, on obtient un sel qui, d'après *Stenhouse*, se compose de : $3\ \dot{P}b\ p\overline{G} + p\overline{G}$.

Traité à chaud par de l'ammoniaque caustique et concentrée, le sel neutre perd les $\frac{2}{3}$ de son acide, et se transforme en un sous-sel $= \dot{P}b\ p\overline{G} + 2\ \dot{P}b$. Ce sel contient de l'eau, qu'il abandonne à + 120 degrés.

Le *pyrogallate stanneux*, $\dot{S}n\ p\overline{G}$, est un précipité blanc qu'on obtient en versant l'acide dissous goutte à goutte dans une solution de chlorure stanneux.

Le *pyrogallate uranique* est un précipité brun, qui se forme par double décomposition.

Le *pyrogallate bismuthique*, $\dddot{B}i\ p\overline{G}$, est un précipité jaune, qui tourne bientôt au brun. Le *pyrogallate cuivrique* est un précipité brun, qui se forme quand on verse l'acide dissous goutte à goutte

dans une solution d'acétate cuivrique; mais il contient probablement un sel cuivreux.

Le *pyrogallate antimonique*, $\dot{F}b\,p\overline{G}^3$, se présente sous la forme d'un précipité blanc. On l'obtient en versant l'acide pyrogallique goutte à goutte dans une solution de tartrate antimonico-potassique.

L'acide pyrogallique peut servir dans les analyses chimiques, par la propriété qu'il a de précipiter les métaux nobles de leurs dissolutions, et de laisser les métaux plus oxydables.

On peut aussi s'en servir pour noircir les cheveux. A cet effet, on le dissout dans une petite quantité d'eau, et on humecte avec ce solutum les cheveux, en ayant soin de ne pas toucher à la peau : l'acide se détruit peu à peu, et les cheveux deviennent noirs. Cette teinture se conserve très-bien.

On n'a pas étudié les *transformations de l'acide pyrogallique.*

D. Acide apogallique (*Acidum apogallicum*).

Cet acide a d'abord été décrit par *Pelouze*, qui lui donna le nom d'*acide métagallique.* Mais cette dénomination, qui exprime un rapport isomérique, pourrait induire en erreur. Le nom d'acide *métagallique*, que j'avais d'abord proposé, ne convient pas davantage; car il faut appliquer une nomenclature commune à toute la classe des acides de l'humus. L'acide apogallique est un produit de décomposition, tant de l'acide gallotannique que de l'acide gallique, à une température de + 250° : il reste dans le vase distillatoire sous forme d'une masse noire, brillante, et semblable à du charbon. Si la température dépasse + 260 degrés, il commence à se décomposer; après la décomposition, il reste du charbon. Lorsque l'acide au moyen duquel on le prépare est pur, il ne reste, dans la cornue, que de l'acide apogallique complétement exempt de matières étrangères. Dans cet état il ressemble à un charbon brillant; il n'a ni odeur ni saveur, et il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans les alcalis, dont il dégage l'acide carbonique. Cette solution est d'un brun tellement foncé, qu'elle paraît noire. Un acide qu'on y verse en précipite des flocons bruns, qui occupent un grand volume. Il est complétement insoluble dans la liqueur acide, mais il colore l'eau de lavage en jaune, et il s'y dissout en

petite quantité. Par la dessiccation, il diminue considérablement de volume, et il reprend l'aspect de l'acide préparé par la voie sèche. L'un et l'autre contiennent 8 $^{1}/_{3}$ pour cent d'eau, qu'on n'en peut séparer qu'au moyen des bases.

La composition de cet acide a été déterminée par *Pelouze*, en brûlant de l'acide hydraté et de l'apogallate argentique, au moyen de l'oxyde cuivrique. Voici les résultats de cette analyse :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	72,762
Hydrogène....	6	3,022
Oxygène.....	3	24,216

Poids atomique : 1238,88. Le poids atomique de l'acide hydraté est de 1351,36. Il renferme 1 atome ou 8,323 pour cent d'eau. Il se compose de 2 atomes d'acide pyrogallique : la moitié des atomes d'oxygène et d'hydrogène s'unissent pour former 3 atomes d'eau, dont l'un reste, comme eau basique, en combinaison avec l'acide. Nous avons vu comment l'acide gallotannique se change en 1 atome gallique, et celui-ci en acide pyrogallique; c'est ce qui explique comment l'acide apogallique provient de l'un et de l'autre.

E. Acide lutéotannique (*Acidum luteotannicum*).

Cet acide, peu connu jusqu'à présent, a été indiqué par *Guibourt* comme existant dans les noix de galle. Il se trouve dans l'éther qui a servi à épuiser la poudre de noix de galle; en le traitant par l'alcool de 0,90 densité, on obtient une solution jaune foncée, qui, mêlée à son volume d'éther, donne un précipité abondant, jaune, brillant, mélangé d'acide ellagique et d'acide lutéotannique. Sous le microscope, on reconnaît des cristaux rhomboïdaux légèrement colorés : c'est l'acide ellagique; et une poudre amorphe, jaune foncé : c'est l'acide lutéotannique.

Ces acides ne se dissolvent pas dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais ils se dissolvent dans une lessive d'hydrate potassique : l'acide carbonique y précipite du biellagate potassique, pendant que l'acide lutéotannique reste en dissolution dans la liqueur. Par une addition d'acide chlorhydrique en excès, l'acide lutéotannique se précipite en flocons jaunes. Voilà tout ce que nous savons jusqu'à présent sur cet acide.

F. Acide ellagique (*Acidum ellagicum*) (1).

Cet acide fut observé, pour la première fois, par *Chevreul*, qui le trouva dans le résidu insoluble d'où l'on a extrait par l'eau bouillante l'acide gallique produit d'après la méthode de *Scheele*. *Braconnot* le décrivit ensuite comme un acide particulier, et lui donna, par métathèse, le nom d'*acide ellagique*. Il se forme en même temps que l'acide gallique, lorsqu'on abandonne une infusion de noix de galle à l'air; mais on n'en obtient de cette manière qu'une très-petite quantité. D'après *Braconnot*, on en obtient un peu plus en mêlant des noix de galle pulvérisées avec très-peu d'eau, et les exposant à une température convenable dans un vase couvert, de manière qu'elles ne puissent se dessécher; le mélange entre en effervescence, il se développe du gaz acide carbonique et une odeur vineuse. Quand l'effervescence est achevée, on exprime la liqueur qui contient de l'acide tannique non décomposé, et une petite quantité d'alcool produit par la fermentation. On délaye le résidu dans l'eau bouillante, et on le jette sur un filtre de toile de lin. Il passe une solution trouble d'acide gallique, qui, par le repos, dépose une substance d'un blanc jaune, et semblable à de l'amidon. Cette substance est de l'acide ellagique. On la recueille sur un filtre, et on la lave bien avec de l'eau bouillante, dans laquelle elle est insoluble. Pour la débarrasser des substances étrangères qu'elle peut contenir à titre de mélange, on la dissout dans une lessive potassique étendue; et, après avoir filtré la solution, on la précipite par une petite quantité d'acide chlorhydrique, qui sépare l'acide ellagique sous la forme d'une poudre d'une blancheur imparfaite. Elle a une teinte jaune, qui appartient peut-être à l'acide.

On rencontre l'acide ellagique tout formé dans la nature. D'abord il existe, comme nous venons de voir, en petite quantité dans les noix de galle avant l'acte de fermentation. Suivant *Grischow*, il se trouve dans la racine de *tormentilla erecta*. *Taylor*,

(1) Consultez : *Expériences sur l'acide gallique*, par Henri Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. XLVI, p. 206.)

Lettre de M. Chevreul sur l'acide ellagique de Braconnot. (Annales de chimie et de physique, t. IX, p. 329, nouv. série.)

(*Note du traducteur.*)

Woehler et *Merklein* ont reconnu qu'une certaine espèce de bézoard se compose d'acide ellagique.

Les bézoards sont des concrétions pierreuses qui se forment dans les intestins de quelques animaux herbivores. On les recueille en Perse et dans l'Hindostan. Ils sont très-estimés dans ces pays, où on les emploie comme amulettes ou comme médicaments. L'espèce qui se compose principalement d'acide ellagique (1) est facile à distinguer des autres bézoards, en ce que ses fragments ne fondent pas, mais se carbonisent à une certaine température: la matière charbonneuse se recouvre d'un produit jaune, brillant, d'acide ellagique, et brûle en laissant très-peu de cendres. Très-probablement l'acide ellagique se forme particulièrement chez les herbivores qui se nourrissent de plantes riches en tannin; ce dernier se transforme, par suite de la digestion, en une quantité plus ou moins grande d'acide ellagique, qui, en raison de son insolubilité, se dépose dans les intestins sous forme de concrétions calculeuses, et est rejeté avec les excréments. Ces concrétions contiennent, à l'intérieur, un noyau qui est le plus souvent un fragment d'écorce; et c'est autour de ce fragment que l'acide ellagique se dépose en couches de plus en plus compactes. Cependant, à cause de leur rareté, il n'est pas avantageux de s'en servir pour l'extraction de l'acide ellagique. Dans le cas où l'on a un de ces bézoards à sa disposition, on en retire l'acide, d'après la méthode suivante, indiquée par *Woehler* et *Merklein*.

On casse le bézoard en morceaux, on en ôte le noyau, et on réduit le reste en une poudre très-fine; on projette cette poudre dans un flacon, et on y verse une lessive d'hydrate potassique médiocrement concentrée; on en remplit le flacon complétement, afin qu'il y reste le moins d'air possible quand on le bouche. Il faut s'arranger de manière qu'il ne reste pas un grand excès de cette lessive alcaline après que l'acide ellagique s'y est dissous, car il contribuerait insensiblement à la destruction de cet acide, comme cela arrive pour tous les produits de transformation de l'acide gallotannique. Les matières étrangères ne se dissolvent pas, et sont ainsi faciles à séparer de l'acide ellagique; mais quand on emploie trop peu de potasse, il se forme une combinaison inso-

(1) Suivant *Taylor*, ces bézoards proviennent d'une espèce de chèvres sauvages, que les Perses appellent *pasén*, et dont on fait une chasse active. Les indigènes nomment ces concrétions *pasahr*; de là probablement, par corruption, le nom de *bézoard*.

luble, qui se mêle à ce qui ne se dissout pas. On agite ensuite le mélange sans le chauffer, et on cherche, autant que possible, à hâter la dissolution, parce que, plus elle se fait vite, moins il se détruit d'acide. Après que l'acide s'est dissous, on laisse la liqueur s'éclaircir; puis on enlève, au moyen d'un siphon, la partie liquide, et on la fait arriver dans un autre flacon, préalablement rempli de gaz acide carbonique; on y fait passer un courant rapide de gaz acide carbonique à travers un tube plongeant au fond. Par ce moyen on opère à l'abri du contact de l'air, et on sature l'excès d'hydrate potassique. A mesure que cette saturation s'effectue, il se précipite de l'ellagate potassique neutre, sous forme de poudre blanche. La partie qui se sépare à la fin, et qui paraît avoir été la plus exposée à l'action de l'air, devient d'un gris verdâtre. On recueille le sel sur un filtre, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillie, exempte d'air et refroidie dans un flacon bien bouché. Le liquide filtré renferme encore de l'acide ellagique en dissolution, que l'on précipite par de l'acide chlorhydrique; mais, dans ce cas, l'acide ellagique se trouve mêlé avec d'autres matières provenant du traitement par la potasse: il faut donc recommencer l'opération, comme si l'on avait affaire à la poudre de bézoard. On lave le sel, et on le dissout dans l'eau bouillante, purifiée d'air par une ébullition prolongée. La solution prend une teinte vert brunâtre, et laisse souvent une poudre pesante, jaune ou verdâtre, non dissoute: ce n'est là cependant autre chose qu'une portion du même sel qui a perdu par l'ébullition son eau de cristallisation, et qui se dissout dans une plus grande quantité d'eau bouillante. On verse la solution limpide dans un flacon, qu'il faut remplir en entier et bien boucher. Le sel se dépose, par le refroidissement, en masses déliées, volumineuses, cristallines, que l'on lave dans l'eau froide exempte d'air, et que l'on dessèche dans le vide: le dépôt n'est complétement achevé qu'au bout de quelques jours. L'eau mère décantée, quand on la traite par l'acide chlorhydrique, sépare une partie d'acide ellagique impur.

On dissout le sel encore une fois dans l'eau bouillante, et on verse la solution dans l'acide chlorhydrique étendu; on agite la liqueur constamment, et avec la précaution que l'acide chlorhydrique s'y trouve en quantité moindre qu'il ne faut pour saturer l'alcali: l'acide ellagique se précipite; on le lave bien à l'eau froide, et on le dessèche.

Ainsi obtenu, l'acide ellagique a l'aspect d'une poudre blanc jaunâtre, composée de prismes microscopiques, translucides, brillants. Il est insipide, inodore; à + 18°, son poids spécifique est 1,667. Il ne peut être fondu sans se carboniser, et il se sublime en partie sous forme de petits cristaux jaune citron, brillants, qui se déposent immédiatement sur la partie carbonisée. Dans un courant de gaz acide carbonique, on obtient un peu plus de sublimé; mais la plus grande partie de l'acide est détruite.

L'acide ellagique est presque insoluble dans l'eau. Il se dissout en petite quantité dans l'alcool, qui se colore par là en jaune. La solution rougit le papier de tournesol. Il est insoluble dans l'éther, qui le précipite de sa solution alcoolique. Il se colore en jaune dans l'acide sulfurique, en s'y dissolvant à une douce chaleur. L'eau l'en sépare sans altération. Si on laisse l'acide sulfurique absorber peu à peu l'humidité de l'air, l'acide ellagique s'y dépose en longs prismes déliés, presque incolores.

L'acide perd son eau de cristallisation à + 100° ou 120°, en devenant d'un jaune de plus en plus foncé; en reprenant cette eau à l'air, il acquiert une couleur plus claire. Il supporte + 200° sans se décomposer; mais, à cette température élevée, il perd la faculté de reprendre à l'air son eau de cristallisation. L'eau basique ne peut être expulsée à + 200°.

Suivant les analyses de *Woehler* et *Merklein*, l'acide ellagique anhydre, tel qu'il existe dans les sels, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	59,195
Hydrogène.....	4	1,405
Oxygène.....	7	39,400

Poids atomique : 1776,64. Formule : $C^{14} H^{4} O^{7} = \overline{El}$. L'acide, desséché à + 120° est $= \dot{H}\,\overline{El}$; son poids atomique est 1889,12, et son eau = 5,954 pour cent. L'acide cristallisé est $= \dot{H}\,\overline{El} + 2\,\dot{H}$; son poids atomique = 2114,08, et son eau = 10,64 pour cent.

On ne connaît pas le mode de formation de l'acide ellagique par la transformation de l'acide gallotannique. Il peut provenir de 1 atome d'acide gallotannique $= C^{18} H^{12} O^{9}$, en admettant que celui-ci perd 4 atomes de carbone, 8 atomes d'hydrogène et 2

atomes d'oxygène, et qu'il absorbe 10 atomes d'oxygène de l'air pour former, avec les 2 atomes de l'acide, 4 atomes d'acide carbonique et 4 atomes d'eau, dont 3 atomes restent en combinaison avec l'acide ellagique.

Ellagates. Ces sels ont été jusqu'à présent peu étudiés. Ce que nous en savons a été emprunté au travail de *Woehler* et *Merklein.* L'acide ellagique a peu d'affinité pour les bases. Il enlève l'acide carbonique aux carbonates alcalins, et change le reste en bicarbonates, qu'il ne peut pas décomposer. Il n'expulse pas l'acide carbonique des carbonates terreux. Il forme des sursels, des sels neutres et des soussels; les ellagates alcalins neutres, et même les sousellagates à bases moins fortes, sont facilement décomposés par l'action de l'air. On reconnaît les ellagates en éliminant la base par un acide plus fort : l'acide ellagique reste insoluble; on les distingue aussi des autres sels peu solubles par les propriétés ci-dessus indiquées.

Ellagate potassique, $\dot{K}\,\bar{El}$. Nous avons vu comment ce sel se prépare, à propos de l'extraction de l'acide ellagique des bézoards. Exprimé et desséché, il forme une masse légère, papyracée, qui, vue sous le microscope, se montre composée de longs prismes réunis par faisceaux. A l'état pur, il est d'un jaune pâle; mais il n'est pas facile de l'obtenir sans altération. Il a d'ordinaire une teinte jaune verdâtre ou vert grisâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout considérablement dans l'eau bouillante. La solution du sel non altéré est jaune, tandis que celle du sel qui a subi un commencement d'altération est verdâtre. Par le refroidissement, il se dépose très-lentement en un tissu floconneux de prismes minces, contenant de l'eau de cristallisation, qui s'en va facilement, même par l'ébullition dans l'eau, pendant qu'il devient d'un jaune foncé.

Le *sousgallate potassique*, $2\,\dot{K}\,\bar{El} + \dot{K}\,\dot{H}$, s'obtient en faisant digérer le sel neutre dans une solution alcoolique d'hydrate potassique. C'est une poudre jaune citron foncé, composée de prismes microscopiques transparents. On le lave à l'alcool, on l'exprime rapidement, et on le dessèche dans le vide. Il devient aussitôt vert foncé à l'air. Il se dissout facilement dans l'eau, en se colorant en jaune foncé; mais, dans cette solution, il s'altère rapidement à l'air.

Ellagate sodique, $\dot{N}a\ \overline{El}$. On l'obtient comme le sel potassique. C'est une poudre cristalline, d'un jaune clair. On obtient un *sous-sel* en dissolvant le sel neutre, à l'abri du contact de l'air, dans une lessive sodique chaude, et laissant refroidir la dissolution : il se dépose en gros mamelons d'un jaune citron, composés de prismes disposés en rayons. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise de nouveau dans une solution saturée bouillante. Il faut éviter le contact de l'air, autrement il se décomposerait en grande partie : le sel compacte même devient aussitôt d'un vert foncé à l'air.

Ellagate ammonique, $\dot{A}m\ \overline{El}$. Il est peu soluble dans l'eau, et s'obtient quand on traite l'acide par l'ammoniaque : le sel reste non dissous. Une solution d'ellagate potassique est précipitée par une solution de sel ammoniac, sans qu'il se développe d'ammoniaque; mais le sel précipité s'altère ordinairement, et devient d'un vert olive clair. Desséché à + 120° et exposé à un courant de gaz ammoniac sec, l'acide ellagique absorbe ce gaz avec production de chaleur, et donne naissance à un sel jaune verdâtre $= 2\ \dot{A}m\ \overline{El} + \dot{H}\ \overline{El}$. Si l'on emploie pour cela l'acide à 1 atome d'eau de cristallisation, il se dégage de l'eau qui correspond, par son poids, exactement à la formation du sel neutre $= \dot{A}m\ \overline{El}$.

Ellagate barytique. L'acide ellagique, digéré avec l'eau de baryte, précipite cette base en se transformant à la fin en un soussel qui, desséché à + 140°, se compose de $\dot{B}a^3\ \overline{El}^2$. Il est insoluble, même dans l'eau chaude, et devient à l'air d'un vert pistache.

L'*ellagate calcique* se comporte comme le sel barytique.

Ellagate ferroso-ferrique. L'acide ellagique a, comme les acides tannique et gallique, la propriété de réduire les sels ferriques à l'état de sels ferroso-ferriques, avec lesquels il forme une combinaison bleu foncé. Traité par une solution alcoolique de chlorure ferrique, l'acide ellagique se boursoufle en une masse bleu foncé, qui ressemble au bleu de Prusse. Après le lavage et la dessiccation, cette masse est noire, et insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique en extrait de l'oxyde ferroso-ferrique, et laisse l'acide ellagique non dissous. Traité par une solution de sulfate ferrique, l'acide ellagique devient d'abord vert, puis gris verdâtre, et enfin

noir; par une douce chaleur, il se dissout en un liquide opaque, bleu foncé, semblable à l'encre, et qui ne laisse rien déposer. Mêlé avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, ce liquide se prend, au bout de quelque temps, en gelée; l'acide sulfureux ne tarde pas à faire sentir son action réductive : la couleur noire disparaît, ainsi que l'état gélatineux, et il se sépare de l'acide ellagique cristallin.

Ellagate plombique. Une solution alcoolique d'acétate plombique donne, avec une solution alcoolique d'acide ellagique, un soussel plombique jaune amorphe, $= \dot{P}b^2 \overline{El}$, qui devient à l'air d'un vert olive.

Transformations de l'acide ellagique. 1. *Action des acides.* *a.* L'*acide nitrique* dissout à + 32° l'acide ellagique en un liquide rouge sanguin. A une chaleur plus forte, il se produit de l'acide oxalique, avec dégagement de gaz oxyde nitrique.

b. L'*acide iodique* dissout l'acide ellagique à une douce chaleur, avec dégagement de gaz acide carbonique : de l'iode est réduit, et l'acide ellagique se change en un acide brun foncé, soluble dans l'eau, qui n'a pas été encore examiné.

2. *Action des alcalis caustiques.* *a.* Quand on dissout l'acide ellagique dans un faible excès de lessive potassique médiocrement concentrée, et que l'on expose la solution à l'air, celle-ci se colore, comme l'acide tannique, d'abord en rouge clair, puis en rouge de sang foncé. Mais peu à peu la liqueur ne tarde pas à reprendre une teinte plus claire, pendant qu'il se forme à sa surface des cristaux noirs déliés, qui augmentent et grossissent au point de tomber au fond. Cependant on n'en obtient jamais qu'une petite quantité. A la fin, il se dépose aussi de l'ellagate potassique neutre. Dès que ce dernier se montre, on déverse la liqueur, et on recueille les cristaux noirs sur un filtre; on les lave d'abord avec une faible dissolution potassique pour en séparer l'ellagate potassique, puis avec de l'eau froide, pour éloigner l'alcali libre.

Ces cristaux noirs sont un sel potassique composé d'un nouvel acide que *Woehler* et *Merklein* ont appelé *acide glaucomélanique.* Vus sous un microscope, ils offrent l'aspect de prismes minces, aplatis, d'une transparence bleu foncé. Le *glaucomélanate potassique* est peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une faible couleur pourpre noirâtre. Il se dissout abondamment dans l'eau chaude, mais en perdant sa couleur, et par le refroi-

dissement il se dépose de l'ellagate potassique vert gris. La solution est décomposée à l'air, en passant du vert au jaune foncé. Il est insoluble dans l'alcool. Par la distillation sèche, il se carbonise sans donner des produits empyreumatiques, et en laissant du carbonate potassique mêlé de charbon. Dans les vapeurs d'acide nitreux, il devient d'un beau rouge pourpre; mais la même chose a lieu avec l'acide ellagique; et quand on chauffe enfin le sel noir avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare de l'acide ellagique pur, jaune pâle.

Suivant les analyses de *Woehler* et de *Merklein*, le glaucomélanate potassique se compose de $\dot{K} + C^{12} H^{4} O^{6}$. Ces chimistes font cependant eux-mêmes observer que ce résultat analytique ne s'accorde pas avec l'expérience, et que le sel, redissous dans l'eau chaude, repasse à l'état d'ellagate potassique, qui renferme 2 atomes de carbone de plus. Des recherches ultérieures décideront ce point.

Ces cristaux de glaucomélanate potassique contiennent, en outre, 4 atomes d'eau de cristallisation. Il est difficile de bien examiner ce sel, parce qu'on ne l'obtient pas en quantité suffisante, et que sa préparation ne réussit pas toujours. La solution potassique exige un certain degré de concentration non déterminée, pour que le sel puisse s'y déposer à mesure qu'il se produit. S'il reste dans la liqueur, il se détruit bientôt. En traitant de l'ellagate potassique avec de l'hypochlorite potassique, ou versant une solution d'hypochlorite potassique dans une solution d'ellagate potassique, on obtient le sel noir sur-le-champ, mais il n'est pas cristallin; et il est si transitoire, que l'on ne saurait s'en servir pour l'analyse.

La soude forme un sel analogue; mais sa production est encore moins constante que celle du glaucomélanate potassique.

b. Par une action prolongée de l'air sur l'acide ellagique dissous dans un excès d'hydrate potassique, toute trace d'acide ellagique disparaît, la liqueur se colore en brun foncé, et renferme alors de la potasse combinée avec de l'acide carbonique, avec de l'acide oxalique et avec un autre acide brun foncé. On sursature l'alcali par l'acide acétique, et on évapore la liqueur à l'air jusqu'à ce qu'il se dépose du suroxalate potassique; puis on la décante, et on la précipite par une solution de nitrate plombique : le sel plom-

bique contenant l'acide brun se dépose. On le lave bien, et on le décompose par le sulfide hydrique : l'acide se dissout dans l'eau, et s'y dépose, par évaporation, sous forme d'une masse amorphe brune, déliquescente, et d'une saveur acide. Relativement à sa préparation et à sa couleur, il se rapproche des acides de l'humus, mais il s'en distingue par sa solubilité dans l'eau. C'est probablement le même acide que l'on obtient par l'action de l'acide iodique sur l'acide ellagique.

2. Acide kinotannique (*Acidum cinchotannicum*) (1).

Le genre *cinchona* presque tout entier renferme une espèce de tannin particulière, combinée avec une partie des alcalis végétaux qui s'y trouvent contenus ; c'est à ce tannin que l'infusion de quinquina doit la propriété de précipiter les solutions de gélatine et de tartrate antimonico-potassique, et de colorer en vert les sels ferriques.

Ce tannin peut être obtenu de différentes manières. *a*. On fait digérer, à la température de + 60°, de l'écorce de quinquina pilée avec de l'eau contenant 1 à 2 pour cent d'un acide libre. L'acide se combine avec la quinine et la cinchonine, le tannin est mis en liberté, et se dissout, en même temps que ces sels, dans la liqueur, qu'on mêle avec du carbonate potassique après l'avoir filtrée. Le sel alcalin y produit un précipité blanc, composé de sous-tannates kinique et cinchonique, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Le précipité passe peu à peu au rouge, puis au brun rougeâtre. Ce changement de couleur est accompagné d'une absorption d'oxygène ; et pendant qu'il s'opère, une partie du tannin passe à l'état d'apothème. On lave le précipité, et on verse dessus de l'acide acétique étendu, qui le dissout en laissant une masse floconneuse, rouge, composée d'acide acétique et d'apothème de tannin. On filtre la liqueur, et on précipite le tannin au moyen du sousacétate plombique (2), on lave le précipité, et on le décompose par le gaz sulfide hydrique.

b. Le tannin de quinquina s'obtient en plus grande quantité

(1) Voyez la note de la page 375.

(2) La liqueur précipitée, traitée par le gaz sulfide hydrique et filtrée, consiste en une solution incolore d'acétates quinique et cinchonique, d'où l'on peut avantageusement extraire ces bases.

lorsqu'on fait bouillir l'infusion acide avec un excès d'hydrate magnésique, qui précipite le tannin et les bases. Le précipité étant lavé, on le dissout dans l'acide acétique, on filtre la liqueur pour la séparer de la substance rouge précipitée, on la mêle avec du sous-acétate plombique, et on décompose le précipité lavé par le gaz sulfide hydrique.

On filtre la solution de tannin ainsi obtenue, et on l'évapore dans le vide, au-dessus d'un vase contenant du carbonate potassique. La solution est jaunâtre, et donne, après la dessiccation, une masse dure, transparente, jaune foncée, qui ne s'altère pas à l'air, et consiste en tannin, sali par un peu d'apothème; en reprenant le tannin par une petite quantité d'eau, l'apothème reste en grande partie sans se dissoudre.

L'acide kinotannique, le plus pur qu'on puisse obtenir par le procédé décrit, a une couleur jaune claire, et se dissout facilement et sans résidu dans l'eau, qui en est colorée en jaune pâle. Il a une saveur purement astringente, qui n'offre pas la moindre trace d'amertume. Il se dissout dans l'alcool et l'éther; la dissolution éthérée est presque incolore, et laisse, après l'évaporation, du tannin qui est probablement au plus haut degré de pureté, et jouit d'une parfaite transparence et d'une couleur légèrement jaunâtre.

D'un autre côté, on n'obtient en aucune façon l'acide kinotannique en traitant la poudre de quinquina par l'éther : celui-ci se colore par là en jaune pâle, renferme une résine en dissolution, mais aucune trace d'acide tannique.

L'acide kinotannique forme avec les acides des composés que l'on peut, comme le tannin des noix de galle, précipiter de leurs solutions concentrées; mais ces composés sont bien plus solubles que ceux formés par l'acide gallotannique. On ne précipite point l'acide kinotannique en traitant une infusion ordinaire de quinquina par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Il manque à cet égard des recherches détaillées.

L'acide kinotannique n'a pas encore été analysé. Il forme avec les bases des sels particuliers, qui ressemblent beaucoup aux gallotannates, mais qui sont encore plus décomposables à l'air, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à du rouge de quinquina, qui restent unis à la base. Cette décomposition est surtout rapide lorsque la base est en excès.

L'acide kinotannique forme, avec la potasse, une combinaison peu soluble, qui se précipite avec un peu de carbonate quand on la mêle avec une solution concentrée d'acide tannique. Le précipité rougit dans quelques instants.

L'acide kinotannique offre, avec les *terres alcalines*, les *terres proprement dites*, et les *oxydes métalliques*, les mêmes phénomènes que le tannin de noix de galle ; avec cette différence que, généralement parlant, il ne noircit pas les sels ferriques (certaines espèces d'écorce de quinquina noircissent au contraire ces sels). Il fait naître un abondant précipité gris jaune dans la dissolution du tartrate antimonico-potassique.

L'acide kinotannique se comporte comme l'acide gallotannique avec l'amidon, l'albumine, la glutine, la gélatine, etc. Sa dissolution se mêle avec l'acide gallotannique sans former de précipité ; elle se réduit, par l'évaporation et la dessiccation, en un extrait transparent.

Il est employé en médecine, en tant qu'il fait partie essentielle de l'extrait de quinquina, obtenu par l'évaporation d'une infusion chaude d'écorce de quinquina.

On n'a pas encore étudié les *transformations de l'acide kinotannique*. On ne connaît que le produit résultant de l'action de l'air, savoir, l'*acide kino-rufitannique* ou *rouge de quinquina*. On ne s'est pas encore assuré si l'acide kinotannique forme ici d'autres produits semblables à ceux qui proviennent de la transformation de l'acide gallotannique ; il est cependant probable qu'il existe ici quelque chose d'analogue.

La solution aqueuse de l'acide kinotannique absorbe facilement l'oxygène de l'air, devient plus foncée, et peu à peu d'un rouge brun. Après la dessiccation par l'évaporation à chaud et sous l'influence de l'air, cette dissolution laisse un extrait dur, rouge brun, qui, traité de nouveau par l'eau, donne un résidu abondant. La portion de matière non dissoute consiste en une combinaison de tannin et d'apothème, combinaison qui se présente sous forme d'une substance rouge foncée, qui a reçu le nom de *rouge cinchonique*. Elle se dissout en petite quantité dans l'eau froide, en quantité plus grande dans l'eau bouillante. Cette dissolution précipite faiblement les solutions de gélatine et de tartrate antimonico-potassique, et colore en vert les sels ferriques, ce qui prouve qu'elle contient du tannin, qui peut en être séparé à l'aide d'un

acide plus fort, circonstance dans laquelle celui-ci se combine avec l'apothème. Par des dissolutions et des évaporations réitérées, le tannin est converti entièrement en cette combinaison rouge, peu soluble. L'apothème de ce tannin se dissout dans l'acide acétique concentré ; la dissolution est rouge, et l'eau en précipite de nouveau l'apothème. Ce dernier se dissout également en petite quantité dans l'alcool. La potasse le dissout facilement en un liquide rouge foncé, qui devient encore plus foncé à l'air. — On obtient cette même substance lorsqu'on traite par l'ammoniaque caustique étendue le sulfure plombique obtenu pendant la purification du tannin. L'écorce de quinquina elle-même retient, après avoir été épuisée par l'eau, une quantité notable d'apothème qui s'était formé, sous l'influence de l'air, pendant la dessiccation de l'écorce fraîche, qui peut être extraite par l'ammoniaque.

L'acide kinotannique est un acide intéressant, en même temps qu'un des médicaments les plus importants. Il mérite donc des recherches approfondies, relativement à ses propriétés et à ses produits de transformation.

3. Acide mimotannique (*Acidum mimotannicum*).

On prépare aux Indes orientales, au moyen du *mimosa catechu*, un extrait que l'on verse dans le commerce sous les noms de *cachou* ou terre du Japon (*terra japonica*). Il nous arrive en morceaux volumineux, d'un brun noirâtre, dont la cassure fraîche et la poudre sont d'un rouge brun. Il consiste principalement en un acide tannique mêlé à un dépôt particulier, l'acide mimotannique, et une substance brune, pulvérulente, provenant de la décomposition de l'acide tannique, mélange de tannin avec son apothème. On rencontre, dans le commerce, deux espèces de cachou, dont l'une, de couleur plus claire, est du Bengale, et l'autre de Bombay. On rencontre encore une troisième espèce appelée *gutta gambir;* elle forme de gros morceaux cubiques, qui passent pour provenir

(1) Consultez : *Sur une espèce de tannin vert, cristallisable ;* par Doebereiner. (Journal de Schweigger, t. LXI, p. 378.) En allemand.

Recherches sur le cachou, par Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. II, p. 60.)

Recherches sur le cachou, par Dupetit-Thouars. (Annales du Muséum, t. VI, p. 367.)

Quelques observations sur le cachou, par Reinsch. (Répertoire de pharmacie, t. LXVIII, p. 49.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

d'un autre arbre, le *nauclea gambir*. Pour obtenir l'acide mimotannique pur, on procède comme il suit :

On épuise le cachou par l'eau, on filtre la dissolution, on exprime le résidu, et on mêle la liqueur limpide avec un peu d'acide sulfurique, qui fait naître un léger précipité qu'on sépare par filtration. On verse ensuite de l'acide sulfurique concentré dans la liqueur jusqu'à ce qu'il s'y forme un précipité, et on ne cesse d'en ajouter de nouvelles quantités que quand la précipitation est terminée. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'acide sulfurique préalablement étendu jusqu'au degré de dilution où se trouve la liqueur filtrée, on le met égoutter sur du papier joseph, et on l'exprime. On le dissout ensuite dans l'eau bouillante, et on laisse refroidir la dissolution. Il se précipite une combinaison d'acide sulfurique et d'apothème ; on filtre la liqueur, et on mêle la dissolution orange filtrée avec du carbonate plombique en poudre fine, dont on ajoute de petites quantités jusqu'à ce que la dernière portion de carbonate ne produise plus d'effervescence. On laisse dans la liqueur un léger excès de sel plombique, avec lequel on l'agite jusqu'à ce qu'une petite quantité de liqueur filtrée ne précipite plus une dissolution acide de chlorure barytique. Arrivé à ce point, on filtre ; la liqueur est à peine jaunâtre, et donne, après l'évaporation dans le vide, une masse jaune, transparente, compacte, non fendillée, qui se dissout facilement et sans résidu dans l'eau. Cette substance est l'acide mimotannique pur.

On obtient aussi cet acide en épuisant la poudre de cachou par l'éther dans un appareil disposé comme pour la préparation de l'acide gallotannique. On n'obtient cependant qu'une seule couche de liquide dans le flacon inférieur. Les premières gouttes qui passent sont incolores, et laissent, par la dessiccation, un résidu incolore ; ce qui passe ensuite est faiblement jaunâtre, et laisse, après l'évaporation de l'éther dans le vide, une matière poreuse tirant sur le jaune, et ressemblant par son aspect à l'acide gallotannique. Après avoir chassé l'éther par la distillation, on obtient pour résidu une matière jaune foncé.

L'acide mimotannique a une saveur purement astringente, et jouit en général des mêmes propriétés que les espèces de tannin déjà décrites. Il précipite la solution de colle et d'albumine, et il donne, avec les sels de fer, un précipité, non pas noir, mais vert sale. Par la distillation sèche, il donne des produits pyrogénés,

une huile empyreumatique, et un liquide acide, contenant un acide pyrogéné particulier, l'acide pyrocatécucique, qui, comme l'acide tannique, communique aux sels ferriques une couleur vert sale.

L'acide mimotannique se combine avec les acides pour former des composés tout aussi solubles que ceux de l'acide kinotannique. Il faut donc, pour les précipiter, un grand excès d'acide.

D'après une analyse de *Pelouze*, dont les détails n'ont pas été communiqués, l'acide mimotannique a pour formule : $C^{18} H^{18} O^{8}$. Mais on n'a nullement examiné combien il renferme d'eau, et quelle est sa capacité de saturation.

L'acide mimotannique se combine avec les *bases salifiables*; mais il ne forme avec la potasse aucune combinaison insoluble. Le tannate potassique neutre se présente, après la dessiccation, sous forme d'un extrait brun foncé, translucide, fendillé, et soluble dans l'eau. Sa dissolution, mêlée avec un acide, précipite la solution de gélatine. Le tannin est décomposé, à l'aide de la digestion, par un excès d'alcali. Avec les terres alcalines, les terres et les oxydes métalliques, il offre les mêmes phénomènes que le tannin de noix de galle, avec cette différence que ses combinaisons neutres s'altèrent à l'air plus rapidement et plus profondément que celles produites par le tannin de noix de galle, et que les combinaisons basiques se décomposent presque plus promptement qu'elles ne sèchent. Si l'on cherche à précipiter ce tannin par l'acétate plombique ou cuivrique, et à le séparer par le gaz sulfide hydrique de sa combinaison avec l'oxyde du sel employé, on obtient une dissolution qui mousse comme de l'eau de savon, et dont l'écume monte par-dessus les bords du vase au moment où l'on décompose le précipité par le gaz sulfide hydrique. Cette dissolution est très-difficile à séparer par filtration du sulfure métallique formé. Les sels ferriques sont précipités en gris vert par le tannin de cachou; le tartrate antimonico-potassique n'en est pas précipité.

Le cachou contient, suivant *Runge*, une combinaison cristallisable de son tannin, avec une base dont la nature n'a pas encore été déterminée. On obtient cette combinaison en agitant le cachou avec de l'éther, et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée; elle cristallise alors en grains. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et fond aussi facilement que de la cire. Sa solution aqueuse ne précipite la solution de gélatine que quand

la base qu'elle contient a été saturée par un acide, par exemple, par l'acide acétique. Mêlée avec de l'acide acétique et évaporée, la dissolution donne un résidu d'acétate de la base, enveloppé de tannin, résidu qui a l'aspect d'un vernis. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés précipitent, de la dissolution aqueuse de ce tannate, une combinaison de l'acide précipitant avec le tannin.

Le cachou est principalement employé en médecine. On s'en est servi aussi pour le tannage.

Transformations de l'acide mimotannique par l'influence de l'air. L'acide mimotannique donne des produits de transformation semblables à ceux de l'acide gallotannique; mais on ne les a pas étudiés avec autant de soin que les derniers.

Suivant *Delffs*, quand on abandonne une solution d'acide mimotannique à l'évaporation spontanée dans un vase plat, afin d'en multiplier les points de contact avec l'air, on obtient des cristaux blancs, déliés, d'acide catéchucique, qui est ici l'analogue de l'acide gallique. C'est pourquoi le même acide se trouve aussi dans le cachou brut, qui est un extrait desséché. Cependant je n'ai pu trouver trace d'acide catéchucique dans l'acide mimotannique extrait, au moyen de l'éther, du cachou de Bengale, et abandonné en dissolution, pendant plusieurs mois, à une température de + 20° et + 30°. Il paraît que, pour opérer cette transformation, la présence d'un corps catalysant, que l'éther enlève, est nécessaire.

Par l'évaporation à chaud, la solution dépose une matière rouge brun, semblable à l'acide kinotannique, et qui appartient à la classe des acides de l'humus.

A. Acide catéchucique (*Acidum catechuicum*) (1).

Cet acide fut observé pour la première fois par *Nees d'Esenbeck* le jeune, qui le trouva dans l'espèce de cachou préparé, à

(1) *Sur le cachou retiré du nauclea gambir*, par Nees d'Esenbeck. (Répertoire de pharmacie, t. XXXIII, p. 169, et t. XLIII, p. 337.) En allemand.

Observations sur le cachou, par Fr. Nees d'Esenbeck. (Annales de Liebig, t. I, p. 343.) En allemand.

Confirmation de l'existence du tannin que Büchner a signalé dans le cachou (Pharmaceut. Centralblatt, 1833, 629), par Dalstroem. (Rapport annuel de Berzélius, t. XIV, p. 235.)

Sur le cachou et quelques substances formées à ses dépens, par F. Svanberg. (Annales de Poggendorff, t. XXXIX, p. 161.)

ce que l'on dit, au moyen du *nauclea gambir*. *Büchner* aîné le trouva ensuite dans le cachou ordinaire, dont le résidu insoluble dans l'eau froide est, selon lui, composé en grande partie de cet acide. L'acide catéchucique, nommé *catéchine* ou *naucléine* par *Esenbeck*, et acide *tanningique* (tanningensaeure) par *Büchner*, a été étudié plus particulièrement par *Lars Svanberg* et *Wackenroder*.

Voici le procédé qu'on emploie pour l'obtenir à l'état de pureté : On délaye le cachou en poudre dans une grande quantité d'eau froide. Le résidu insoluble qui reste après 24 heures est séparé au moyen de la filtration, exprimé, et lavé une couple de fois avec de l'eau froide. Ce résidu est composé d'acide catéchucique, et de la substance brun rouge dans laquelle l'acide tannique se transforme à l'air. On extrait l'acide au moyen de l'eau bouillante, et on précipite l'acide tannique qui peut encore se trouver dans la solution, en mêlant celle-ci avec de l'acétate plombique jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité incolore, ou que le précipité cesse de se colorer au bout de quelques instants; après quoi la liqueur est jaune pâle; on la filtre tandis qu'elle est encore chaude, et on la débarrasse de l'oxyde plombique dissous par un courant de gaz sulfide hydrique, que l'on y fait passer en la maintenant à une température élevée; ensuite on la filtre de nouveau, et on la laisse refroidir lentement. L'acide se sépare durant le refroidissement.

Wackenroder prescrit de faire macérer pendant 12 heures le cachou en poudre fine avec trois fois son poids d'eau froide, et d'exprimer ensuite la solution tannique. On fait bouillir le résidu

Sur la noix d'acajou et sur les propriétés médicinales de sa résine, par Vicira de Mattos. (Journal de pharmacie, t. XVII, p. 625.)

Sur les caractères du véritable cachou, par Reinsch. (Répertoire de pharmacie, t. LXXI, p. 169.) En allemand.

Propriétés de l'acide catéchucique, par Wackenroder. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 306.)

Sur la catéchine, par Const. Zwenger. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 320.) En allemand.

Sur la composition de la catéchine, par Robert Hagen. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 336.) En allemand.

Notice sur l'acide catéchucique, par Wackenroder. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 72.) En allemand.

Sur l'acide catéchucique, par Th. Cooper. (Journal de chimie pratique, t. XXXIII, p. 429.)

(*Note du traducteur.*)

à plusieurs reprises avec 8 parties d'eau, et on filtre la liqueur bouillante. La première décoction donne, par le refroidissement, un acide brun qui devient presque incolore par les décoctions subséquentes. On fait cristalliser de nouveau l'acide dans l'eau bouillante, mêlée d'un peu de charbon animal pur : il se dépose incolore dans la solution filtrée bouillante.

Svanberg prescrit, après qu'on a séparé le précipité coloré, de précipiter tout l'acide catéchucique par l'acétate plombique, de recueillir le précipité, de le décomposer par le sulfide hydrique tandis qu'il est encore humide, et d'extraire ensuite l'acide du sulfure plombique avec de l'eau à + 80 degrés, qu'on doit employer en quantité suffisante pour que la solution ne devienne pas trop concentrée. On filtre la liqueur, et on la laisse refroidir pendant 24 heures. Ce procédé est fondé sur ce que le sulfure plombique retient une portion de la matière colorante, et fournit par conséquent le moyen d'obtenir à coup sûr un acide aussi blanc que la neige. Si l'eau employée pour extraire l'acide atteint la température de l'ébullition, ou que la solution devienne trop concentrée, il se dissout en même temps une petite quantité de la matière colorante. L'acide catéchucique se dépose assez lentement de la solution; il forme des paillettes blanches et fines qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave, et qu'on fait sécher dans le vide.

Les cristaux de l'acide catéchucique sont très-petits; vus en masse, ils ressemblent à des écailles; examinés sous le microscope, avant leur séparation de la liqueur, ils offrent l'aspect de fines aiguilles, pointues aux deux extrémités, et groupées par faisceaux. Recueillis sur le filtre, ils s'entrelacent au point qu'après la dessiccation ils ressemblent à une pâte de papier compacte; ils sont cependant faciles à réduire en une poudre volumineuse.

L'acide catéchucique n'a pas d'odeur ni presque de saveur, mais il rougit le papier de tournesol humide. Il se réduit par la fusion en un liquide incolore.

Son point de fusion est, d'après *Zwenger*, + 217°. Il se solidifie en une masse amorphe, translucide, fendillée, dure et cassante à froid. Desséché à + 100°, il ne perd plus d'eau par la fusion. Chauffé au delà du point de fusion, il devient jaune, puis brun; il se gonfle, dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et se solidifie en une masse fendillée, jaune rougeâtre. Une solution

quelque peu saturée à l'ébullition se prend en masse par le refroidissement; en faisant égoutter la masse, on trouve que la partie cristallisée n'en constitue qu'une faible partie. La liqueur refroidie, déversée des cristaux, renferme, à + 17°, 1 partie d'acide pour 1133 parties d'eau. Il se dissout en bien plus forte proportion dans l'eau tiède; il n'exige que 3 ou 4 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. L'acide desséché à + 100° reprend, au contact de l'eau, son eau de cristallisation, en se boursouflant en une masse légère pultacée.

D'après *Büchner* aîné, il est soluble dans 5 à 6 parties d'alcool bouillant. A la température moyenne de l'air, il exige 120 parties, et, à la température de l'ébullition, seulement 7 à 8 parties d'éther exempt d'alcool, pour se dissoudre.

A l'état humide, l'acide catéchucique libre a une telle tendance à s'altérer au contact de l'air, qu'on ne peut le faire sécher à l'air sans qu'il commence à se colorer. Il tire d'abord sur le rouge, et finit par présenter une couleur brune. Sa tenue acide est tellement faible, qu'on peut le faire bouillir avec les carbonates, voire avec ceux des alcalis, sans qu'il déplace l'acide carbonique. Dissous, à l'aide de la chaleur, dans une lessive de carbonate potassique, il cristallise de nouveau pendant le refroidissement. Sa solution dans l'eau ne précipite pas la solution de colle. Ce qui le caractérise, c'est qu'il produit, avec les sels ferriques, la même couleur verte que le tannin de cachou. L'acide nitrique le détruit, et le colore en brun.

La composition de l'acide catéchucique a été examinée par *L. Svanberg*, *Zwenger*, *Hagen* et *Delffs*, qui sont arrivés à des résultats différents. Les deux premiers ont trouvé les mêmes centièmes, mais ils en ont déduit chacun une formule différente. Les analyses de *Hagen* et de *Delffs* offrent une certaine concordance; mais l'expérience devra décider de quel côté est la vérité. *Zwenger* pense qu'il existe peut-être deux espèces différentes d'acide, dont l'une serait fournie par le *mimosa catechu*, et l'autre par le *nauclea gambir*.

Svanberg analysa l'acide fortement desséché (la température ne fut pas indiquée), ainsi que le sel potassique, dans lequel il trouva 45,122 pour cent d'oxyde plombique. Ses analyses s'accordent, pour le sel plombique, avec la formule : $\dot{P}b + C^{15} H^{10} O^{5}$,

et, pour l'acide fortement desséché, $= \dot{H} + C^{15} H^{10} O^{5}$. *Zwenger* analysa un acide desséché à + 100°, correspondant à la formule $C^{20} H^{20} O^{9}$, ainsi que l'acide fondu, correspondant à la formule $C^{20} H^{18} O^{8}$, c'est-à-dire contenant 1 atome d'eau de moins. Cette analyse s'accorde avec celle de *Svanberg* (1). Cependant *Zwenger* n'essaya pas de contrôler sa formule par l'analyse d'un catéchucate.

Hagen analysa l'acide séché à l'air, un acide desséché à + 120°, et un catéchucate plombique. Ses résultats donnent pour le sel plombique, contenant 61,95 centièmes d'oyde plombique, la formule $\dot{P}b + C^{7} H^{6} O^{3}$; pour l'acide fortement desséché, $\dot{H} + 2 C^{7} H^{6} O^{3}$, et pour l'acide séché à l'air, $3 \dot{H} + 2 C^{7} H^{6} O^{3}$.

L'analyse que *Delffs* fit de l'acide catéchucique desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, donne des nombres qui sont intermédiaires entre ceux obtenus par *Hagen* pour l'acide hydraté, et qui correspondent tout à fait au membre manquant : $\dot{H} + C^{7} H^{6} O^{3}$. Il faudrait de nouvelles expériences pour dire de quel côté est l'erreur, ou si l'on a affaire à deux acides différents, mais ayant les mêmes propriétés externes. Ce qu'il y a de certain, c'est que l'analyse de *Hagen* donne pour le sel plombique $\frac{1}{2}$ centième de son poids d'hydrogène de plus que n'indique la formule, et presque un centième de carbone de moins. Dans une autre analyse, ce chimiste obtint, pour le sous-sel plombique, 62,19 pour cent d'oxyde plombique. Conformément à la formule $2 \dot{P}b + C^{15} H^{10} O^{5}$ (d'après la formule de *Svanberg* pour l'acide), il contiendrait 62,28 pour cent d'oxyde plombique.

En attendant de nouvelles recherches, je crois devoir donner la préférence à la formule de *Svanberg*, comme la plus probable. D'après cette formule, l'acide catéchucique se compose de :

(1) Aperçu comparatif des deux résultats analytiques :

	Svanberg.	*Zwenger.*
Carbone.	62,53	62,383
Hydrogène.	4,72	4,785
Oxygène.	32,75	32,832

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	15	66,706
Hydrogène.....	10	3,694
Oxygène.....	5	29,600

Poids atomique : 1689,2. Formule : $C^{15} H^{10} O^5 = \overline{C}at$. L'acide, desséché à + 100°, est $\dot{H}\overline{C}at$; son atome pèse 1801,68, et il renferme 6,242 pour cent d'eau. Si l'acide, séché à l'air, contient 1 atome d'eau de cristallisation, il perd par la chaleur 5,876 pour cent d'eau ; s'il en renferme 2 atomes, il perd 11,1 pour cent d'eau par le même traitement. En admettant l'acide mimotannique $= C^{18} H^{18} O^8$, on explique la formation de l'acide catéchucique par l'oxydation de 3 atomes de carbone et de 4 atomes d'hydrogène ; pour cela, l'acide mimotannique fournit 3 atomes d'oxygène, et l'air 5 atomes.

L'acide catéchucique appartient à la classe des acides les plus faibles. Il n'est pas assez puissant pour chasser l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il se dépose en grande partie, à l'état libre, par le refroidissement d'une solution bouillante de carbonate potassique.

Catéchucates. L'acide catéchucique donne bien des sels particuliers; mais ceux-ci s'altèrent si facilement au contact de l'air, qu'il est à peine possible d'en obtenir un à l'état sec. La solution d'un catéchucate alcalin, exposée à l'air, devient d'abord rouge et ensuite noire.

La plupart de ces sels sont solubles dans l'eau. Ceux qui y sont insolubles se dissolvent facilement dans l'acide acétique. En traitant le catéchucate potassique par un faible excès d'acide, et évaporant la liqueur dans le vide, on voit l'acide catéchucique se déposer en cristaux minces, autour desquels le sel se dessèche en une masse gommeuse, jaunâtre. En laissant l'acide absorber du gaz ammoniac sec, on obtient une combinaison à moitié liquide, qui perd une grande partie de son ammoniaque, tant à l'air que dans le vide, sur de l'acide sulfurique. L'acide qui reste alors est très-soluble dans l'eau froide, mais la solution ne tarde pas à déposer de nouveau l'acide sous sa forme ordinaire. L'acétate barytique n'est précipité ni par l'acide catéchucique ni par les sels

de cet acide. L'acétate calcique est au contraire précipité par l'acide catéchucique, et le précipité ne se redissout pas quand on fait chauffer la liqueur. Cette réaction a été indiquée par *Svanberg;* mais *Zwenger* ne parvint pas à la reproduire, et *Wackenroder* n'obtint pas de précipité en traitant le chlorure calcique par le catéchucate alcalin.

Les solutions de sels ferriques étendus verdissent par l'acide catéchucique et les catéchucates ; cette réaction a lieu lors même qu'il n'y aurait qu'une trace de sel ferrique. D'autre part, la solution d'un sel ferreux n'est verdie par ce réactif que lorsque de l'oxyde ferreux s'est changé en oxyde ferrique, sous l'influence de l'air. Dans une solution de sel ferroso-ferrique, le catéchucate potassique donne un précipité bleu violet, presque noir, qui se dissout en vert bleuâtre dans un excès de sulfate ferrique ; mais cette couleur ne tarde pas à disparaître par la réduction de l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux. Une solution de catéchucate sodique donne, avec l'acétate ferrique, un précipité noir qui ne s'altère pas, pourvu que l'on n'ajoute pas le sel ferrique en excès. Le sulfate zincique n'est pas précipité par le catéchucate alcalin, tandis que le chlorure zincique y forme un précipité blanc, qui se redissout dans un excès de chlorure. L'acétate plombique neutre, ainsi que le sous-acétate plombique, sont précipités par une solution d'acide catéchucique dans l'eau chaude ou dans l'alcool. Le sel neutre donne $\dot{P}b\ \overline{C}at$, et le sous-sel, $\dot{P}b^2\ \overline{C}at$. Le précipité est incolore ; mais on ne peut le faire sécher sans qu'il éprouve d'altération. Il devient même presque toujours brun jaune quand on le presse rapidement, et qu'on le fait sécher dans le vide. L'acide catéchucique colore l'acétate cuivrique en brun. Une goutte d'ammoniaque produit sur-le-champ un précipité brun. Le même phénomène a lieu lorsqu'on chauffe le mélange d'acide et de sel.

Dans une solution de sous-acétate cuivrique, l'acide catéchucique donne un précipité blanc abondant, qui devient bientôt jaune, puis brun. Avec les sels mercureux et mercuriques, il donne des précipités gris jaunâtres, rouges ou bruns.

Le nitrate argentique est précipité à froid par l'acide catéchucique ; mais, en chauffant le mélange, on obtient un précipité noir qui n'est soluble ni dans l'acide nitrique ni dans l'ammoniaque. L'acide catéchucique colore une solution de chlorure au-

rico-potassique en jaune plus foncé, et le mélange dépose à chaud de l'or métallique d'une couleur pâle. A froid, cet acide n'altère pas une solution de chlorure platinico-potassique; mais à chaud il en précipite du platine métallique, et un corps brun produit à ses dépens. Dans toutes ces réactions, où il brunit par l'influence des sels métalliques, l'acide subit un changement de composition qui paraît être identique avec celui qu'il éprouve, à l'état humide, de la part de l'air.

Transformations de l'acide catéchucique. 1° *Action de l'air.* Une solution aqueuse d'acide catéchucique, exposée à l'air, devient successivement jaune, jaune brunâtre, enfin moisie. La liqueur brune, évaporée à une douce chaleur, donne pour résidu un corps rouge brun, gommeux, fendillé, soluble dans l'eau, précipitable par une solution de gélatine, et verdissant par les sels ferriques. L'acide catéchucique non altéré ne précipite pas la solution de gélatine.

2° *Action du chlore.* Le gaz chlore colore la solution de l'acide d'abord en jaune, puis il la blanchit. Le produit qui prend naissance n'a pas été examiné.

3° *Action des acides. a.* L'*acide sulfurique concentré* dissout à froid l'acide catéchucique en jaune vineux. Par une douce chaleur, cette solution devient d'un rouge pourpre foncé. Mais le produit rouge n'est pas séparé par l'eau, comme cela arrive pour l'acide gallique. A une chaleur plus forte, et suffisante pour donner lieu à un dégagement d'acide sulfureux, il se forme un corps humoïde, qui est séparé par l'eau. *b.* L'*acide nitrique* dissout, à froid, l'acide catéchucique en jaune. Par la chaleur, la solution devient jaune rougeâtre, et finit par produire de l'acide oxalique. L'eau régale change l'acide catéchucique en une poudre jaune rouille.

4° *Action des alcalis.* Cette action a été examinée et décrite par *Svanberg.* a. *Carbonates.* L'acide catéchucique se dissout dans une solution de carbonate potassique; abandonnée à l'air et à l'évaporation spontanée, la liqueur se colore peu à peu en rouge foncé, et se réduit à la fin en une masse rouge, compacte. La liqueur, devenue rouge foncé, peut être aussi évaporée dans le vide; mais, évaporée à l'aide de la chaleur, elle devient noire. On réduit la masse sèche en poudre fine, et on la traite par l'eau, où elle se dissout difficilement et lentement. Elle se compose de car-

bonate potassique, et d'un sel potassique dont l'acide nouveau a été appelé *acide rubique* par *Svanberg*, mais que nous désignerons, conformément à notre nomenclature, sous le nom de :

Acide rufocatéchucique. Cet acide est insoluble dans l'eau, et de la solution rouge il peut être séparé par l'acide chlorhydrique; il se dépose sous forme de flocons rouges, non cristallins. Mais il est si altérable, que, pendant le lavage et la dessiccation, il se transforme en un acide noir humoïde. D'après l'analyse du sel argentique, l'acide rufocatéchucique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	58,106
Hydrogène.....	12	3,218
Oxygène.....	9	38,676

Poids atomique : = 2327,04. Mais l'instabilité de cet acide et de ses combinaisons est si grande, que ces chiffres méritent peu de confiance.

Les *rufocatéchucates* sont rouges, peu solubles; leurs solutions ne supportent pas l'évaporation à chaud : elles deviennent brunes, et enfin noires. Le sel potassique peut être obtenu pur, en saturant la solution de carbonate et de rufocatéchucate potassiques par l'acide acétique, jusqu'à ce que l'acide rouge commence à se déposer; puis on filtre immédiatement la liqueur, et on la mêle avec l'alcool; on lave le précipité à l'alcool, et on le dessèche dans le vide. Le sel est très-soluble dans l'eau, et cette solution précipite les sels terreux et métalliques en rouge, pendant que la liqueur se décolore. Les rufocatéchucates sont la plupart faiblement solubles dans l'eau pure, de manière qu'après la filtration de l'eau mère, l'eau de lavage commence à prendre une teinte rougeâtre.

b. *Action des alcalis caustiques*. En dissolvant l'acide catéchucique dans un excès de lessive de potasse caustique modérément concentrée, on obtient une liqueur colorée qui, au bout de quelques jours, passe au brun foncé; l'alcali se trouve alors uni à un acide humoïde, qui est :

L'*acide catéchumique* (*acidum apocatechuicum*). *Svanberg*, qui le premier examina cet acide, l'appela acide *japonique*, d'après le nom de *terra japonica*, d'où on l'extrait. Pour isoler ce corps, on

le précipite de sa combinaison avec la potasse par l'acide chlorhydrique, dont on ajoute le moindre excès possible; l'acide japonique se sépare en flocons noirs, volumineux, qu'on lave à l'eau froide, pour le débarrasser de l'eau mère adhérente, et qu'on fait sécher; après quoi on obtient l'acide japonique sous la forme d'une masse noire qui donne une poudre grossière et brillante. Dans cet état il est inodore et insipide, mais il rougit le papier de tournesol humide. Après la dessiccation, il est insoluble dans l'eau; avant la dessiccation, il s'y dissout en quantité suffisante pour la colorer en jaune. L'eau bouillante le dissout plus abondamment; mais la solution le dépose de nouveau, sous la forme de petits grains noirs, en refroidissant. Si l'eau contient de l'acide chlorhydrique libre, elle en dissout une quantité beaucoup plus grande. Il est insoluble dans l'alcool.

Svanberg a déterminé la composition de cet acide en le brûlant, tant à l'état isolé qu'à celui de bijaponate argentique, au moyen de l'oxyde cuivrique.

L'acide anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	12	66,706
Hydrogène.	8	3,694
Oxygène..	4	29,600

Poids atomique : = 1351,36. L'acide catéchucique, desséché à + 100°, est : $= \dot{H} + C^{12} H^{8} O^{4}$. Son poids atomique est = 1463,84, et son eau, = 7,684 pour cent.

Il résulte de ce qui précède que l'acide rufocatéchucique et l'acide catéchumique, dans l'acide sulfurique aussi bien que dans l'alcali, ne sont que des périodes différentes d'une même métamorphose : l'un succède à l'autre. L'acide catéchucique, $C^{15} H^{10} O^{5}$, perd par l'oxydation 3 atomes de carbone et 2 atomes d'hydrogène, à l'état d'acide carbonique et d'eau; 1 atome d'oxygène est fourni par l'acide, et 6 atomes le sont par l'air.

Les *catéchumates* des bases incolores sont noirs. Les japonates solubles qui se dessèchent produisent des masses semblables à la poix. L'acide japonique n'est pas précipité par l'acide acétique de ses combinaisons avec les alcalis.

Catéchumates potassiques. a. *Bisel*. On l'obtient en sursaturant

d'acide acétique le sel potassique altéré par la décomposition de l'acide catéchucique, évaporant le mélange au bain-marie jusqu'à siccité, et lavant le résidu avec de l'alcool, pour le débarrasser de l'acétate potassique formé. Il se dissout dans l'eau en la colorant en noir, et il se dessèche en une masse noire, semblable à un extrait.

b. *Sel neutre.* Il s'obtient en mêlant la solution du bisel avec de l'hydrate potassique, et en la traitant de nouveau par l'alcool: ce réactif précipite le sel neutre, et retient la potasse ajoutée en excès. Le catéchumate potassique donne des précipités noirs avec les sels des terres alcalines et des terres proprement dites; avec le sulfate cuivrique, il donne un précipité vert foncé; avec le nitrate argentique, un précipité noir qui se dissout insensiblement lorsqu'on prolonge le lavage. L'acide chlorhydrique ne décompose pas le sel desséché à + 100 degrés, mais la potasse caustique en extrait l'acide.

5. *Action de la distillation sèche.* L'acide catéchucique desséché à + 100°, puis fondu et chauffé au-dessus de + 217°, commence à se boursoufler, et remplit facilement de son écume la cornue, si elle n'est pas assez spacieuse. En même temps il se dégage du gaz acide carbonique, mêlé de gaz oxyde carbonique; et il passe à la distillation une eau acide mélangée d'une huile empyreumatique. Cette eau acide donne, par l'évaporation, des cristaux d'un nouvel acide, que nous allons décrire.

B. Acide pyrocatéchucique (1).

Cet acide fut découvert, en 1839, par *Reinsch*, qui l'obtint par la distillation sèche du cachou. C'est de cette matière qu'on le retire le plus commodément, bien qu'il se trouve alors en mélange avec d'autres produits, tels que l'acide phanolique, une résine pyrogénée, etc. On obtient l'acide en traitant les produits de distillation par l'eau. On évapore la solution dans le vide jusqu'à siccité, et on l'expulse du résidu par voie de sublimation, comme nous l'avons indiqué pour l'acide benzoïque et l'acide gallique. Si après la première sublimation l'acide n'est pas incolore, il faut le sublimer de nouveau; opération qui s'effectue le mieux dans une

(1) Voyez la note de la page 375.

capsule que l'on recouvre d'un entonnoir muni à l'intérieur d'un filtre, pour imbiber l'eau qui pourrait se dégager au commencement de la sublimation. On change le filtre dès qu'il ne se dégage plus d'eau.

L'acide ainsi sublimé est en lamelles longues, aplaties, brillantes, qui ont quelque ressemblance avec l'acide benzoïque sublimé. Au commencement de la sublimation, il se dépose quelquefois en petits prismes rhomboïdaux. Il a une saveur âcre, amère, brûlante, et une odeur légèrement empyreumatique. Il fond à + 126°, et commence déjà à se sublimer au-dessous de cette température. Par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline feuilletée. Il est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante, en répandant une vapeur qui excite la toux. Il est assez soluble dans l'eau, mais se décompose, dans cette solution, par le contact de l'air, pendant que la liqueur devient rouge. Il est également très-soluble dans l'alcool et l'éther; il reste, après l'évaporation, sous forme d'une croûte cristalline irrégulière. Dissous dans l'eau ou dans l'alcool, il ne réagit pas sur le papier de tournesol, et ne précipite pas la solution de gélatine.

Les détails relatifs aux propriétés de cet acide ont été empruntés au travail de *Zwenger*.

Selon le même chimiste, l'acide pyrocatéchucique, en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	78,294
Hydrogène.....	4	4,336
Oxygène.....	1	17,370

Poids atomique : = 575,86. L'acide sublimé est = $\dot{H}\,C^6\,H^4\,O$. Son atome pèse 688,16, et il renferme 16,345 pour cent d'eau. Pendant la préparation de cet acide à l'aide de l'acide catéchucique, il reste dans la cornue, si la chaleur n'a pas été trop forte, un résidu noir; de même l'acide pyrogallique laisse, après la sublimation, un dépôt d'acide apogallique. Mais on ignore si l'acide catéchucique peut, comme l'acide gallique, se réduire complétement, par la sublimation, à l'état d'acide pyrocatéchucique : on ne sait donc pas si cet acide humoïde est un produit secondaire qui accompagne nécessairement la formation de l'acide pyrocaté-

chucique. Traité par l'eau bouillante, le résidu se partage en un corps résineux et en un acide dissous, que *Zwenger* compare à l'*acide verdique* de *Runge*.

L'acide pyrocatéchucique n'a qu'une faible affinité pour les bases; en combinaison avec ces dernières, il s'oxyde bien plus promptement qu'à l'état de liberté. Les pyrocatéchucates en dissolution à l'air deviennent jaunes, verdâtres, et enfin noirs. Il ne chasse pas l'acide carbonique des carbonates alcalins; mais, en présence de ceux-ci, il noircit aussi vite qu'en combinaison avec les alcalis. Il absorbe le gaz ammoniac : la combinaison noircit aussitôt à l'air. L'acide pyrocatéchucique ne précipite pas les solutions d'acétates terreux, tandis qu'il donne, avec l'acétate plombique, un précipité blanc, volumineux, formé de $\dot{P}b + C^6 H^4 \dot{O}$: l'analyse de ce composé a servi à la détermination du poids atomique de l'acide.

Avec les sels ferreux, l'acide pyrocatéchucique produit une coloration verte; avec les sels ferriques, cette coloration est d'un vert plus foncé, et se change enfin en un précipité noir. C'est là un bon moyen pour découvrir les moindres traces d'oxyde ferrique dans une liqueur. L'acétate cuivrique brunit par l'addition de l'acide, et il se forme peu à peu un dépôt noir. Avec le nitrate de mercure, il donne des précipités brun foncé, qui renferment du mercure réduit. Avec le chlorure aurique, il donne sur-le-champ un précipité brun. Le chlorure platinique reste d'abord inaltéré; mais il devient bientôt verdâtre, et forme un dépôt vert bleuâtre, qui se produit immédiatement par la chaleur.

L'analogie qui existe entre les produits métamorphiques de l'acide gallotannique et ceux de l'acide mimotannique mérite de fixer l'attention des chimistes, qui devraient examiner si la même chose n'existe pas aussi pour d'autres tannins.

4. Acide coccotannique (*Acidum coccotannicum*) (1).

Le *kino* ou *gomme kino* (*acide coccotannique*) est un extrait chargé de tannin, que l'on obtient du *coccoloba uvifera*, qui croît à la Jamaïque. Il nous arrive en morceaux compactes, d'un rouge brun, faciles à réduire en une poudre rouge foncée. Il se

(1) Voyez la note de la page 375.

ramollit entre les mains chaudes, et se dissout dans l'eau, surtout dans l'eau tiède, en un liquide rouge, en laissant de l'apothème insoluble. Pour avoir l'acide coccotannique à un certain degré de pureté, on précipite sa dissolution par l'acide sulfurique; on obtient ainsi un précipité rouge pâle, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au goût; après quoi on le dissout dans l'eau bouillante. En se refroidissant, la liqueur laisse déposer une certaine quantité d'apothème combiné avec de l'acide qu'on sépare par la filtration. La dissolution rouge clair, qui contient la combinaison de l'acide coccotannique avec l'acide sulfurique, est mêlée peu à peu avec de petites portions d'eau de baryte; et quand une petite quantité de la liqueur filtrée ne précipite plus une dissolution acide de chlorure barytique, on la filtre et on l'évapore dans le vide. On obtient ainsi une substance rouge, transparente, fendillée, qui se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante. Elle est également soluble dans l'alcool; mais l'éther ne la dissout presque pas. La dissolution aqueuse de ce tannin a une saveur purement astringente. Par l'évaporation à l'air libre, la majeure partie du tannin qu'elle contient perd peu à peu sa solubilité dans l'eau; et si on abandonne la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours, elle est tout à fait troublée par une substance d'un rouge clair qui s'en sépare.

Lorsqu'on essaye de décomposer le sulfate coccotannique au moyen de l'oxyde plombique, on obtient une liqueur demi-transparente, d'un brun noirâtre, qui a une saveur purement astringente, et laisse, après l'évaporation dans le vide, une matière noire, douée d'un éclat presque métallique, qui est insoluble dans l'eau froide, et donne, quand on la brûle, un résidu d'oxyde plombique. Lorsqu'on précipite ce tannin par l'acétate plombique ou cuivrique, et qu'on traite le précipité par le gaz sulfide hydrique, on obtient également un liquide noir, qui exige beaucoup de temps pour s'éclaircir, et qui est d'un brun si foncé, qu'il paraît presque noir. La substance qui reste, quand on évapore ce liquide jusqu'à siccité, est insoluble dans l'eau froide, et laisse une cendre contenant l'oxyde du métal.

Les acides précipitent facilement l'acide coccotannique, et sa combinaison avec les acides est peu soluble dans l'eau froide. Le carbonate potassique et le tartrate antimonico-potassique, au con-

traire, ne sont pas précipités par la dissolution de ce tannin.

On emploie l'acide coccotannique comme médicament interne.

5. Acide cafétannique (*Acidum caffeotannicum*) (1).

Nos graines de café ordinaires contiennent des traces d'un acide qui a été étudié par *Pfaff*. On l'obtient en épuisant des graines de café en poudre par l'eau bouillante, et précipitant la solution d'abord par l'acétate plombique neutre, puis par le sousacétate, jusqu'à ce que la liqueur ne rougisse plus le papier de tournesol; on se procure ainsi la partie du précipité, qui autrement se serait dissous dans l'acide acétique. On lave le précipité, on le décompose dans l'eau par l'acide sulfhydrique, on filtre la liqueur, et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On étend ensuite ce liquide sirupeux par son volume d'alcool : il se forme un précipité blanc, abondant, léger, qui est l'acide caféique, dont il sera ensuite question. On filtre la solution alcoolique, et le précipité qui s'en sépare est lavé à l'alcool; le liquide filtré est évaporé, au bain-marie, jusqu'à siccité. On épuise ensuite la masse par l'éther, qui dissout l'acide cafétannique; celui-ci reste, après l'évaporation de l'éther, sous forme d'une masse jaune, transparente. Il a une saveur aigrelette, astringente, mais non amère. Il se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool. Il ne précipite pas la solution de gélatine, tandis qu'il précipite complétement le blanc d'œuf : la liqueur restante verdit à l'air par la réaction du tannate alcalin, formé avec la soude du blanc d'œuf.

Rochleder a fait des recherches sur la composition de l'acide cafétannique, mais sans tenir compte des données de *Pfaff*. *Rochleder* fit bouillir des graines de café en poudre fine dans de l'alcool de 0,40, et mêla la décoction filtrée avec le double de son volume d'eau; il se déposa une matière graisseuse sous forme de flocons. On filtra la solution, et on la précipita par une solution de sucre de plomb; puis on fit bouillir la liqueur jusqu'à ce que le précipité, d'abord gélatineux, fût devenu plus lourd, par conséquent plus facile à laver et à séparer par le filtre. On le décomposa ensuite dans l'eau par l'acide sulfhydrique, on filtra la liqueur, et on l'évapora jusqu'à siccité; le résidu sec fut maintenu

(1) Voyez la note de la page 375.

à + 100° jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien de son poids, et soumis à l'analyse. Le résultat analytique correspondit à la formule $C^{16} H^{18} O^{8}$. Mais évidemment *Rochleder* précipita l'acide cafétannique en même temps que l'acide caféique en combinaison avec l'oxyde plombique; et n'ayant pas essayé de les séparer l'un de l'autre, l'analyse de l'acide cafétannique ainsi que du cafésannate barytique et plombique devait être entachée d'erreur.

Cet acide a été étudié moins qu'il ne le mériterait comme principe d'un aliment aussi répandu que le café. On a constaté que ses combinaisons avec les alcalis sont amorphes, et insolubles dans l'alcool. Il forme avec les terres alcalines des sels jaunes qui sont insolubles dans l'eau, s'ils contiennent un excès de base.

L'acide cafétannique colore en vert les sels ferriques, et les cafétannates alcalins précipitent les sels cuivriques en vert pistache. Il ne précipite pas le tartrate antimonico-potassique; il précipite les sels de quinine et de cinchonine. *Pfaff* retira de 6 livres de café 2 onces d'acide cafétannique.

Acide caféique (*Açidum coffeïcum*) (1).

Cet acide est à l'acide cafétannique ce que les acides gallique et catéchucique sont aux tannins correspondants. Il fut découvert, en 1830, par *Pfaff*, mais très-peu étudié. Dans la précipitation de l'acide cafétannique par l'alcool, il se trouve mêlé avec les caféates magnésique, calcique, aluminique et ferrique. La masse desséchée a l'aspect d'une terre blanche. On la traite dans l'alcool chaud, où elle se dissout difficilement, en laissant les sels insolubles. On évapore la solution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. L'acide caféique cristallise en lamelles transparentes qui brunissent par l'action de l'air; ces cristaux se dissolvent alors facilement en brun dans l'eau. En décomposant les caféates insolubles dans l'alcool par l'acide sulfurique employé avec précaution, *Pfaff* obtint le même acide que l'alcool enlève. Suivant ce même

(1) Consultez : *Mémoire sur la caféine, et l'existence de deux acides dans le café*, par Pfaff. (Journal de Schweigger, t. LXI, p. 487.) En allemand.

Recherches sur les grains de café, par Rochleder. (Annales de Liebig, t. L, p. 224; année 1844; et t. LIX, p. 300; année 1847.) En allemand.

Mémoire sur le café, par Payen. (Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, t. XXII, p. 724; et t XXIII, p. 8 et 244.)

(*Note du traducteur.*)

chimiste, l'acide caféique, brûlé avec l'oxyde cuivrique, donne pour composition : 29,1 carbone, 6,9 hydrogène, 64,0 oxygène, et 23 pour cent d'eau.

Les caféates sont, d'après *Pfaff*, décomposés à l'air, en devenant, non pas verts, mais bruns. Les caféates alcalins se dessèchent en une masse cornée. L'acide caféique donne, avec la chaux et la baryte, des précipités jaunes, qui sont solubles dans l'acide nitrique. Il ne verdit pas les sels de fer; il ne précipite pas, comme l'acide tannique, l'albumine; la liqueur surnageante devient, non pas verte, mais brune.

Pfaff signale comme la propriété la plus remarquable de cet acide, de se décomposer sans boursouflement à une température faiblement élevée, et de répandre une odeur agréable, aromatique, qui rappelle celle du café torréfié, et qui n'existe nullement dans les graines de café vertes. Ses expériences ne nous apprennent pas si cette odeur tient à un acide pyrocaféique, ou à une nouvelle huile volatile. L'acide laisse une matière noire, qui brûle sans résidu.

Pendant que cet article était sous presse, il parut un travail de *Payen* sur le café. Les graines de café renferment, d'après ce chimiste, un sel double cristallisable, formé de potasse, de caféine, alcaloïdes du café, et d'un acide particulier, qu'il appelle acide *chloroginique*, de χλωρός, verdâtre, et γίνομαι, je deviens, à cause de la propriété de ses sels de verdir à l'air, comme la plupart des autres tannates. Cet acide est évidemment l'acide caféique de *Pfaff*, auquel *Payen* n'a pas fait plus d'attention que *Rochleder;* il est donc inutile de lui donner un nouveau nom.

Pour obtenir l'acide, on traite la solution aqueuse du sel double indiqué par du sousacétate plombique; on lave le précipité, et on le décompose dans l'eau par le sulfide hydrique; puis on filtre la liqueur, et on l'évapore aussi promptement que possible : il se dépose une matière irrégulièrement cristalline, qui, lavée avec un peu d'alcool concentré, reste blanche après la dessiccation.

L'acide caféique rougit fortement la teinture de tournesol, et se décompose par la distillation sèche, en laissant un charbon brillant. Il est très-soluble dans l'eau, et y cristallise en étoiles ou globes, composés de prismes microscopiques. Il est moins soluble dans l'alcool anhydre, mais il se dissout à mesure que l'alcool est étendu d'eau. Il se compose, selon *Payen*, de :

	Expérience.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	56,0	14	56,801
Hydrogène.....	5,6	16	5,392
Oxygène.....	38,4	7	37,807

Poids atomique : 1851,52. Comme *Payen* annonce que ce résultat est tiré des analyses, tant de l'acide libre que du sel plombique et du sel double mentionné, il se pourrait que l'acide libre ne fût pas tout à fait anhydre et qu'il contînt au moins 1 atome d'eau ; de là sa composition $= \dot{H} + C^{14} H^{14} O^{6}$. Le sel plombique donne, par l'analyse, 40 centièmes d'acide et 60 centièmes d'oxyde plombique, ce qui correspond à la formule $2\,\dot{P}b + C^{14} H^{16} O^{7}$; l'atome d'eau s'y trouve donc compris. La composition de l'acide caféique exige des recherches plus exactes, d'autant plus que l'analyse donne $\frac{4}{5}$ pour cent de carbone de plus que ne le suppose la formule.

Payen dit que les caféates ont une grande tendance à verdir. *Rochleder* affirme la même chose pour les cafétannates, surtout ceux à base de chaux ou de baryte. Mais nous avons vu que l'acide cafétannique de ce chimiste renferme aussi de l'acide caféique. Au reste, *Payen* n'a examiné que le caféate double indiqué et le caféate plombique.

Le *caféate potassico-caféique* s'obtient de la manière suivante : On réduit, au moyen d'une râpe, des graines de café non torréfiées en une poudre aussi fine que possible ; on la traite d'abord par l'éther, puis par l'alcool anhydre, qui ne dissolvent aucunement le sel double. On épuise ensuite le résidu aussi complétement que possible par de l'alcool de 0,60 ; on distille la solution filtrée, et on mêle le résidu, qui est un sirop clair, avec trois fois son volume d'alcool de 0,80, qui sépare un magma épais, tandis qu'il tient en solution la plus grande partie du sel. En dissolvant le magma dans un peu d'eau, et précipitant de nouveau cette solution par l'alcool, on obtient encore une petite quantité du sel en question.

On chasse l'alcool par la distillation, on mêle le résidu sirupeux avec le quart de son volume d'alcool de 0,90, et on l'abandonne, pendant 24 à 48 heures, dans un endroit frais : le sel cristallise

en grains que l'on recueille sur un filtre, et que l'on lave à froid d'abord avec de l'alcool de 0,65, puis avec de l'alcool de 0,70 à 0,85; après quoi on dissout le sel dans une petite quantité d'alcool de 0,60, où il cristallise presque pur par le refroidissement, sous forme de globules qui se composent de prismes déliés. On l'obtient tout à fait pur en dissolvant, et le faisant cristalliser à deux reprises différentes dans de l'alcool concentré bouillant.

Le sel cristallise en prismes déliés partant d'un centre commun, de manière à former des étoiles ou des hémisphères. Il supporte + 150° sans s'altérer, fond à + 180°, en devenant d'un jaune pur; puis il commence à bouillir, et se boursoufle en acquérant cinq fois son volume. Par le refroidissement, il se réduit en un corps compacte, jaune, poreux, facile à pulvériser. Chauffé jusqu'à + 230°, il brunit, et se décompose en commençant à sublimer de la caféine. A une chaleur plus forte, il se dégage des vapeurs alcalines, pendant qu'il reste un charbon très-poreux et boursouflé.

Le caféate potassico-caféique est très-soluble dans l'eau. Une solution saturée bouillante se prend en masse par le refroidissement. La solution aqueuse ne supporte pas même l'évaporation spontanée : elle absorbe l'oxygène de l'air, et se colore successivement en brun et en brun verdâtre, en déposant quelques cristaux sur les bords du vase. Le sel est peu ou point soluble dans l'alcool anhydre, froid ou bouillant, tandis qu'il est d'autant plus soluble que l'alcool contient plus d'eau. Il forme les cristaux les plus réguliers dans une solution d'alcool de 0,95°, saturée bouillante, et abandonnée à un refroidissement lent.

Ces cristaux, chauffés doucement avec de l'hydrate potassique fondu, deviennent d'abord jaunes, puis rouge cinabre. A une chaleur plus forte, ils fondent avec dégagement d'ammoniaque, pendant que la masse jaunit. Le sel cristallisé devient violet dans l'acide sulfurique concentré, et prend la même teinte dans l'acide chlorhydrique concentré; l'acide nitrique le colore en jaune orange. — En dissolvant le sel double dans l'eau et le traitant par un peu d'acide sulfurique, dont on enlève l'excès par le carbonate calcique, on obtient, en dissolution, du sulfate potassique et du surcaféate caféique, qui, après l'évaporation, est extrait par l'alcool.

Payen trouva, par une analyse du sel double, 63,5 pour cent d'acide caféique, 7,5 pour cent de potasse, et 29,0 pour cent de

caféine. Ces résultats ne donnent aucun rapport déterminé; car, supposé que le sel se compose de 1 atome potasse, de 1 atome caféine et de 2 atomes acide caféique, ayant pour formule $C^{14} H^{16} O^{7}$, il contiendrait 55,14 pour cent d'acide caféique, 8,764 pour cent de potasse, et 36,122 de caféine. On pourrait croire qu'il renferme de l'eau; mais *Payen*, qui analysa ce sel, obtint des résultats qui excluent la présence de l'eau dans l'acide. Il est donc évident que la composition et le poids atomique de cet acide exigent de nouvelles recherches.

Le *caféate plombique* s'obtient à l'état de précipité, quand on mêle la solution du sel précédent dans l'alcool anhydre avec l'acétate plombique neutre. Le précipité est floconneux, et devient aussitôt d'un jaune verdâtre. Si l'on emploie le sucre de plomb, on obtient un précipité jaune, qui a la composition ci-dessus indiquée, et qui est par conséquent un soussel. Quand on fait bouillir la solution aqueuse du sel double avec de l'oxyde plombique, ce dernier se dissout dans la liqueur. Un courant d'acide carbonique, que l'on fait arriver dans la solution, y précipite un caféate plombique gélatineux, transparent; du carbonate potassique et de la caféine restent en solution dans la liqueur. Après l'évaporation, on peut extraire la caféine par de l'alcool anhydre bouillant.

Le *caféate argentique* n'a qu'une existence éphémère. Le sel double n'est pas précipité par le nitrate argentique. Si l'on y ajoute un peu d'ammoniaque, il se forme un précipité vert, et la surface de la liqueur, ainsi que les parois du vase, ne tardent pas à se revêtir d'un pellicule d'argent métallique.

6. Acide quercitrotannique et acide quercitrique (1).

L'écorce du *quercus tinctoria*, appelée *quercitron* dans le commerce, renferme un tannin et un acide particuliers, qui paraissent être l'un à l'autre ce que l'acide gallique est à l'acide gallotannique. Cette écorce est employée en teinture comme matière colorante

(1) Voyez : *Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques, et étude spéciale de l'oxygène sur ces principes immédiats*, par F. Preisser. (Journal de pharmacie, t. V, p. 191.)

Sur la matière colorante jaune du quercitron, par A. Bolley. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 101.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

jaune, ce qui lui a valu son nom (de *quercus* et *citron*). L'acide quercitrotannique n'a pas d'application dans les arts; il est, au contraire, nuisible à la production de belles teintes, lorsqu'on fait usage du quercitron; toutes les expériences tendent donc à l'éliminer de la solution que l'écorce donne avec l'eau. Cet acide n'a donc été l'objet d'aucune recherche. On sait seulement qu'il précipite la solution de gélatine et d'albumine, de manière qu'en dissolution il se dépose sur des peaux animales ou sur du caséum qu'on plonge dans la liqueur. Il colore en vert les sels ferriques. L'acide tinctorial jaune qui l'accompagne, et qui en provient peut-être (comme l'acide gallique provient de l'acide tannique), est un peu plus connu. *Chevreul* montra le premier qu'on peut l'obtenir cristallisé; il l'appela *quercitrin*, bien que ce corps possède les propriétés d'un acide. *Bolley*, qui l'examina plus tard, en détermina aussi les propriétés, et l'appela acide quercitrique.

Chevreul l'obtient par la concentration d'une infusion d'écorce du *quercus infectoria* : évaporée à une douce chaleur, elle dépose l'acide en forme de lamelles cristallines, quoiqu'en petite quantité. *Bolley* le prend pour un sursel. Pour l'obtenir, il prescrit d'épuiser par de l'alcool de 0,840 poids spécifique, à l'aide de l'appareil de *Robiquet*, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus une teinte vineuse. Il faut pour cela six fois son poids d'alcool. On y trempe des morceaux de vessie de bœuf ou d'ichthyocolle bien lavés et gonflés par l'eau, jusqu'à ce que tout l'acide quercitannique s'y soit déposé. Puis on filtre la liqueur, et on chasse l'alcool par la distillation. On mêle le résidu avec de l'eau, et on évapore complétement le reste d'alcool : il se sépare des gouttes de résine qu'on enlève par du papier brouillard, et il se dépose des croûtes cristallines jaunes dans la liqueur. On lave ces dernières bien dans l'eau; on les redissout dans l'alcool, on mêle la solution avec de l'eau, et on l'évapore de nouveau jusqu'à cristallisation : on répète cette opération jusqu'à ce que les cristaux ainsi obtenus ne laissent plus de cendres après la combustion. Suivant *Bolley*, on peut encore préparer ces cristaux en précipitant la décoction de la racine par de l'hydrate calcique, saturant la chaux, dans la liqueur filtrée, par l'acide chlorhydrique, et évaporant la liqueur.

L'acide quercitrique est une poudre cristalline (formée de rhomboèdres microscopiques); sa couleur est jaune soufre ou

jaune foncé; il n'a pas d'odeur; sa saveur est légèrement amère. Il peut être distillé sans altération, à l'abri du contact de l'air; mais pendant cette opération il s'en décompose toujours une petite quantité, en formant de l'eau et des produits pyrogénés, et laissant un résidu charbonneux. L'acide se trouve alors en grande partie dissous dans l'eau, où il cristallise. Cette circonstance fait supposer que l'acide ainsi cristallisé dans le liquide distillé est non pas, comme l'avait cru *Chevreul*, de l'acide quercitrique non altéré, mais probablement de l'acide pyroquercitrique. L'acide exige 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et seulement 4 à 5 parties d'alcool anhydre. Ses solutions exercent une faible réaction acide sur la teinture de tournesol, et brunissent peu à l'air, par suite de l'altération que l'acide éprouve. Avec l'oxyde manganique et l'acide sulfurique, il donne de l'acide formique. Il se combine avec les bases; les quercitrates solubles sont décomposés par l'évaporation, au point que le résidu desséché ne renferme plus d'acide quercitrique. Les sels argentiques produisent, avec une solution d'acide quercitrique, un précipité brun, qui donne bientôt de l'argent réduit. La solution alcoolique du sucre de plomb donne un précipité jaune, qui est en partie soluble dans l'eau chaude.

Bolley a analysé tant l'acide cristallisé que le sel plombique, obtenu en traitant une solution alcoolique de sucre de plomb par une solution alcoolique d'acide quercitrique. Il a trouvé, pour la composition de l'acide uni à 1 atome d'oxyde plombique :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	54,589
Hydrogène.....	16	4,535
Oxygène.....	9	40,876

Poids atomique : = 2201,76. La composition de l'acide cristallisé s'accorde avec la formule : $\dot{H} + C^{16} H^{16} O^{9}$.

Preisser a trouvé dans le sel plombique une fois plus d'acide que *Bolley* en avait constaté, et il lui assigne pour formule : $\dot{P}b + C^{32} H^{30} O^{18}$. Ainsi, sur 2 atomes d'acide, il y a, d'après la formule de *Bolley*, 1 équivalent d'hydrogène de moins.

Preisser ajoute qu'en décomposant le sel plombique jaune dans

l'eau par le sulfide hydrique, on obtient du sulfure plombique insoluble et une solution incolore qui, par l'évaporation dans le vide, donne des cristaux incolores. Traitée par l'acétate plombique, cette solution donne un précipité blanc, qui peut être desséché dans le vide sans se colorer; au contact de l'air, il passe à l'état de sel jaune, et la solution incolore donne, par l'évaporation à l'air, l'acide quercitrique jaune.

Suivant *Preisser*, l'acide quercitrique perd, par cette opération, de l'oxygène, sans s'altérer autrement; et l'oxyde incolore inférieur, appelé *quercitréine*, se compose de $C^{32}H^{30}O^{14}$, ou de $C^{16}H^{16}O^{7}$, d'après la formule de *Bolley*. Il a une saveur acerbe légèrement sucrée, suivie d'un arrière-goût amer; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Le sel plombique, obtenu par *Preisser*, se compose de $\dot{P}b + 2\,C^{32}H^{30}O^{14}$, conformément à l'analyse exécutée par ce chimiste. Si cette donnée est exacte, le corps incolore sera de l'*acide quercitreux*. Mais je dois faire observer que d'autres expériences de *Preisser*, sur la réduction des matières colorantes par le sulfide hydrique, ont été contestées.

Il résulte, de ce qui précède, que nos connaissances concernant l'acide quercitrique sont encore bien incomplètes. On l'emploie en teinture comme l'une des matières colorantes jaunes les plus usitées.

7. *Des tannins* (*acides tanniques*) *en général.*

Nous venons de voir que l'acide tannique du chêne roure (*quercus robur*), c'est-à-dire l'*acide quercitannique*, est encore très-imparfaitement connu. Les écorces de sapins et de pins renferment une autre espèce de tannin, l'*acide pinitannique:* il s'obtient en épuisant par l'éther l'extrait aqueux de l'écorce de pin ou de sapin; il est jaunâtre, transparent, précipite la solution de gélatine, et verdit les sels ferriques, comme l'acide kinotannique; mais il diffère de ce dernier, en ce qu'il ne précipite pas le tartrate antimonico-potassique.

La plupart de nos arbres renferment, soit dans l'écorce, soit dans les feuilles, des quantités variables de tannin. Les pommes et les poires sont noircies par des lames de couteaux. Plusieurs végétaux non cultivés contiennent une si grande quantité de tannin, qu'on peut les employer avec avantage dans la teinture et la

tannerie ; tels sont l'arbousier (*arbutus uva ursi*), qui est surtout très-riche en tannin ; plusieurs espèces d'*epilobium*, la tormentille (*tormentilla erecta* L.), la bistorte (*polygonum bistorta* L.), la salicaire (*lythrum salicaria* L.), etc. Bien que les acides tanniques soient généralement répandus dans le règne végétal, il n'est pas présumable que chaque espèce de plantes renferme un tannin particulier : leur nombre doit être limité. Le point essentiel est d'arriver à connaître la plupart de ces acides, et à les distinguer entre eux. Peut-être que certaines plantes contiennent plusieurs espèces de tannin à la fois : c'est là un sujet qui mérite de fixer l'attention des chimistes. *Stenhouse* a entrepris à cet égard des recherches qui sont principalement relatives aux matières tannifères exotiques ; mais il n'en a pas encore fait connaître les résultats.

Dans ces recherches il importe de pouvoir séparer, dans l'infusion d'une plante, l'acide tannique des autres matières qui l'accompagnent. La précipitation à l'aide de la gélatine ou de peaux animales réussit très-bien dès qu'il s'agit seulement de débarrasser une liqueur du tannin qu'elle contient ; mais on ne parvient pas à séparer l'acide tannique de sa nouvelle combinaison. On peut, il est vrai, en extraire une petite quantité ; mais il n'est pas pur, et dans tous ses composés il est souillé de gélatine, qui l'accompagne comme une copule. Une méthode beaucoup plus simple et plus pratique est celle dont on se sert pour la séparation de l'acide kinotannique, et qui consiste à fixer le tannin par les alcaloïdes des écorces de quinquina. A cet effet, on précipite la liqueur par l'acétate de quinine, de cinchonine, ou de toute autre base végétale. On lave le précipité à l'eau, on le dissout dans l'alcool, et on précipite cette solution par de l'acétate plombique : l'acide tannique s'unit à l'oxyde plombique, et la base végétale reste en dissolution ; au moyen du sulfide hydrique, on la dépouille de l'oxyde plombique qui y adhère, et on peut la faire servir à une nouvelle opération. On obtient l'acide tannique en traitant le tannate plombique par le sulfide hydrique, évaporant la liqueur dans le vide, et purifiant le résidu par l'éther.

Les différents produits de transformation des tannins sont un des sujets de recherches les plus importants. La transformation de l'acide tannique en acide gallique sert ici de type. Il faudra diriger les expériences tant sur l'action du ferment naturellement con-

tenu dans les plantes, que sur le contact prolongé de l'infusion froide de la matière végétale avec d'autres substances; il faudra aussi voir quelle est l'influence de l'ébullition avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à un certain degré. Peut-être arriverait-on ainsi à diviser les acides tanniques en ceux qui donnent un acide cristallisé et en ceux qui n'en donnent point; c'est ce qui a été jusqu'à présent le cas des acides kinotannique et coccotannique.

Une autre division a été celle des acides tanniques en ceux qui noircissent les sels de fer et en ceux qui les verdissent. Mais, en admettant cette division, il ne faut pas oublier, 1° que les deux espèces d'acide tannique peuvent se rencontrer dans une même plante (il importe alors de déterminer l'espèce qui prédomine); 2° que les composés noirs deviennent verts par une addition d'acide acétique (par suite du mélange du sel ferrique jaune avec la combinaison bleue du tannin). On ne doit donc pas se laisser induire en erreur.

Il importe avant tout de faire des analyses exactes des différentes espèces de tannin, et d'en déterminer avec précision la capacité de saturation. Jusqu'à présent nous n'avons ces données que pour l'acide gallotannique. On voit donc qu'il reste à cet égard beaucoup plus à faire que l'on n'a encore fait. Conçu sous un point de vue général, un pareil travail devient facile, et conduira à des résultats clairs et importants.

ACIDE VERDIQUE (*Acidum viridicum*).

Cet acide a été décrit par *Runge*, qui l'a trouvé dans beaucoup de familles végétales, savoir, dans les cynarocéphales, eupatoriées, chicoracées, valérianées, caprifoliées, plusieurs ombellifères et plantaginées. Son nom vient de la propriété qu'il possède de verdir à l'air, quand il est combiné avec un excès de base; dans cette circonstance, il absorbe de l'oxygène, et passe à un plus haut degré d'oxydation. On pourrait donc appeler l'acide incolore *acide verdeux*, et l'acide vert, *acide verdique*. Pour obtenir le premier de ces acides, on épuise par l'alcool la racine de *scabiosa succisa*, préalablement dépouillée de toutes les fibres, séchée et réduite en poudre. En versant de l'éther dans cette dis-

solution concentrée, il se précipite une foule de flocons qui se déposent et s'attachent bientôt au fond du verre. On dissout ces flocons dans l'eau, on les précipite par l'acétate plombique neutre, on décompose le précipité par le gaz sulfide hydrique, on filtre la liqueur, et on l'évapore. On obtient ainsi l'acide sous forme d'une masse jaune, cassante, qui rougit l'infusion de tournesol et ne s'altère pas à l'air. L'acide saturé par un alcali, tel que l'ammoniaque, et exposé à l'air, absorbe l'oxygène et verdit peu à peu. Les acides le précipitent alors sous forme d'une poudre rouge brun, qui consiste en acide verdique. Celui-ci se redissout en vert dans les alcalis; les verdites à base terreuse ou d'oxydes métalliques sont jaunes; les verdates, au contraire, sont verts. *Runge* annonce avoir trouvé, par des essais analytiques, que l'acide verdique contient, sur la même quantité de radical, un atome d'oxygène de plus que l'acide verdeux.

Ces recherches laissent, comme l'on voit, encore beaucoup à désirer. La propriété que possède cet acide, en combinaison avec un alcali, de verdir à l'air, lui fait supposer quelque affinité avec le produit de l'un des tannins que nous venons de décrire.

Acide digitalique (*Acidum digitalicum*) (1).

Cet acide existe dans la digitale pourprée (*digitalis purpurea* L.), où il a été découvert par *Morin*. Pour l'obtenir, on prépare une infusion chaude de feuilles de digitale; on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'un sirop épais; on y verse de l'alcool de 0,92 à 0,94, et on agite la liqueur afin de précipiter les matières insolubles. Lorsque la liqueur éclaircie n'est plus troublée par l'alcool, on la décante, et on lave le résidu par l'alcool, pour enlever toutes les parties solubles. On distille la liqueur limpide pour en chasser l'alcool, et on évapore le résidu jusqu'à consistance d'un extrait épais. On épuise ce dernier, à diverses reprises, par de l'éther, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien : l'éther enlève l'acide digitalique et un principe amer particulier, la digitaline. On mêle la solution éthérée avec de l'hydrate de baryte ou de chaux,

(1) Voyez : *Recherches sur la digitale pourprée*, par Pyrame Morin. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 294 ; année 1846.)

Mémoire sur la digitale pourprée, par Homolle. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 57.)

et on agite le mélange jusqu'à ce que l'éther manifeste une réaction alcaline. L'acide se trouve alors précipité, tandis que la digitaline reste en dissolution avec un peu d'hydrate terreux. On lave le résidu insoluble d'abord avec l'éther, puis avec de l'alcool de 0,94; puis on le décompose par de l'acide sulfurique étendu de 2 ou 3 parties d'eau; seulement il faut avoir soin de laisser une partie du sel non décomposé, pour prévenir un excès d'acide sulfurique. La liqueur acide ainsi obtenue renferme l'acide digitalique tenant en dissolution le digitalate calcique. On la filtre, et on lave le sulfate calcique avec de l'alcool anhydre, dépouillé de toute trace d'air par l'ébullition; on laisse tomber goutte à goutte l'alcool qui passe dans l'acide filtré, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de digitalate calcique ou barytique. C'est ainsi que l'on sépare l'acide de la liqueur. On évapore ensuite la solution alcoolique filtrée dans le vide sur l'acide sulfurique : elle prend par là une teinte brune, et dépose à la fin l'acide digitalique en cristaux jaunes, que l'on presse entre des doubles de papier brouillard, pour les débarrasser de l'eau mère; en les redissolvant dans l'alcool et évaporant la solution, on obtient les cristaux incolores. L'eau mère brune, agitée avec de l'éther que l'on évapore ensuite, en fournit encore une certaine quantité.

L'acide digitalique cristallise en aiguilles, a une saveur franchement acide, et rougit fortement la teinture de tournesol. Il a une odeur particulière, qui devient plus pénétrante par l'action de la chaleur. Il n'est pas volatil; en fondant, il brunit et se décompose, en laissant un charbon très-combustible. Le produit de distillation ne renferme pas d'ammoniaque. L'acide digitalique est au nombre des acides les plus décomposables. A l'état libre, il brunit déjà à l'air; ce phénomène est accéléré par la lumière directe du soleil, et surtout par la chaleur. Il est très-soluble dans l'eau, et cette solution ne tarde pas à se colorer. Il se dissout aussi dans l'alcool, et cette solution est plus stable. Il est moins soluble dans l'éther que dans l'eau et dans l'alcool. On ne l'a pas analysé.

Digitalates. L'acide digitalique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, en formant des sels solubles qui se colorent et se détruisent facilement à l'air, tant à l'état solide qu'à l'état de dissolution. Il faut donc évaporer les dissolutions, soit dans le vide, soit dans un courant de gaz hydrogène.

Le *digitalate potassique* est si soluble, que l'on ne l'obtient que difficilement cristallisé.

Le *sel sodique* cristallise mieux et plus régulièrement.

Les sels *barytique*, *calcique* et *magnésique* sont solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel *zincique* est soluble, et donne par l'évaporation une masse gommeuse, transparente, qui, au bout de quelques jours, se convertit en un tissu de cristaux, qui jaunissent moins rapidement à l'air que les sels précédents.

Le *sel ferreux* est un précipité blanc, obtenu par voie de double décomposition.

Le *sel ferrique* ne s'obtient pas à l'état de précipité : il paraît être soluble.

Le *sel plombique* est un précipité blanc.

Le *sel cuivrique* est un précipité vert.

Le *sel argentique* est un précipité blanc, assez soluble dans l'acide nitrique.

Transformations de l'acide digitalique. Cet acide s'altère si promptement, qu'il suffit de l'évaporer à l'air pour que le résidu n'en contienne plus de trace. La solution jaunit, puis se colore de plus en plus en brun, en formant un acide humoïde peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, et presque pas soluble dans l'éther. Les digitalates alcalins éprouvent cette altération bien plus vite encore au contact de l'air; la liqueur brune, traitée par l'acide chlorhydrique, dépose l'acide humoïde. On n'en connaît pas d'autres transformations.

La digitale pourprée renferme encore un autre acide particulier, insoluble dans l'eau, l'acide *digitoléique*, dont il sera question plus bas.

Acides rouges contenus dans les fleurs du PAPAVER RHÆAS *et d'autres espèces de pavot.*

Les *papaver rhœas* (coquelicot), *p. dubium*, *p. argemone*, *p. orientale*, et plusieurs autres espèces de pavots à fleurs rouges, renferment, comme matières colorantes, deux acides que *Léon Meyer* décrivit sous les noms d'*acide rhéadique* et d'*acide coquelicotique* (*klatschrosensäure*); nous remplacerons ce dernier nom par celui d'*acide papavérique.*

Les beaux pétales d'un rouge légèrement carné du pavot oriental (*papaver orientale*) fournissent ces acides en assez grande quantité. Mais *Meyer* se servit des fleurs du coquelicot (*papaver rhœas*), espèce qui croît partout à l'état inculte.

On réduit les pétales de la corolle avec un peu d'eau en une pâte que l'on fait ensuite bouillir avec de l'eau. (On n'a pas besoin de jeter la partie inférieure noire des pétales, car elle ne se dissout pas). On obtient ainsi un décoctum rouge foncé, que l'on filtre, et que l'on évapore jusqu'à une faible consistance sirupeuse. On traite le résidu par un peu d'acide sulfurique étendu, qui rehausse considérablement la couleur rouge. On se propose par là de saturer les bases auxquelles les acides pourraient être en partie unis. On emploie pour cela le moins possible d'acide sulfurique; cependant un léger excès est sans inconvénient, car les acides rouges ne sont pas altérés par l'acide sulfurique dilué. Après cela, on ajoute de l'alcool pour précipiter, outre les sulfates, les matières gommeuses et mucilagineuses. On étend la liqueur d'eau, et on la fait bouillir avec du carbonate plombique récemment précipité et encore humide, jusqu'à ce qu'elle renferme de l'oxyde plombique en dissolution; l'acide rhéadique et l'acide sulfurique ajouté en excès, pendant que le carbonate plombique se change en une poudre gris violet. L'acide papavérique, plus ou moins combiné avec l'oxyde plombique, reste en dissolution.

Acide rhéadique. On lave le précipité, et on le décompose par de l'acide sulfurique étendu, dont on emploie un peu moins qu'il ne faut pour décomposer tout le rhéadate plombique. L'acide rhéadique s'altère par la décomposition du sel plombique au moyen du sulfide hydrique. On obtient une belle solution rouge, que l'on évapore d'abord à une douce chaleur, puis dans le dessiccateur: l'acide reste sous forme d'un extrait d'un beau rouge, sans aucun indice de cristallisation.

L'acide rhéadique est sans odeur; il a une saveur marquée, franchement acide. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en se boursouflant: il se charbonne sans s'enflammer. Chauffé dans une cornue, il donne une liqueur acide et une huile empyreumatique. Insoluble dans l'éther, il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions sont d'un beau rouge foncé; une seule goutte suffit pour colorer en rouge une grande quantité d'eau. Elles supportent l'ébullition et l'évaporation, et ne se dé-

colorent pas par l'action prolongée de la lumière du soleil. Si l'acide rhéadique est souillé d'acide papavérique, sa solution donne, par l'évaporation, un dépôt brun qui ne se redissout plus.

On n'a pas déterminé la composition ni la capacité de saturation de l'acide rhéadique. C'est un acide assez fort, copulé probablement avec une matière colorante rouge, qui persiste tant que l'acide reste libre, mais qui, pendant la saturation avec une base alcaline, prend une couleur violet grisâtre, semblable à celle que les pétales de certaines espèces de pavot ont près de leurs onglets.

Rhéadates. Ces sels conservent la couleur altérée que l'acide rhéadique revêt pendant sa saturation. Les rhéadates alcalins, en solution un peu étendue, sont d'un gris violet, tandis qu'ils sont bruns en dissolution concentrée, ainsi qu'à l'état sec. Quand on sature la base par un acide plus fort, l'acide rhéadique réapparaît avec sa belle couleur rouge. Quelques rhéadates sont d'un bleu foncé. Aucun de ces sels n'offre des indices de forme cristalline. Ils ont peu ou point de saveur.

Le *rhéadate potassique* est brun, amorphe et déliquescent.

Les *sels sodique et ammonique* sont bruns, amorphes, mais non déliquescents.

Les *sels barytique* et *calcique* se dissolvent dans l'eau avec la même coloration que les sels précédents. A l'état sec, ils sont bruns, faciles à réduire en poudre, et non déliquescents. Quand, pour obtenir ces sels, on fait bouillir l'acide rhéadique avec le carbonate barytique ou calcique, on voit que le carbonate terreux, non dissous, devient bleuâtre.

Le *sel magnésique*, obtenu par voie de double décomposition, est un précipité bleu, et si divisé, qu'il passe à travers le papier à filtre. Il faut donc évaporer la liqueur jusqu'à siccité, et reprendre la partie soluble par l'eau : le sel reste sous forme d'une poudre bleue, facile à laver. Dans l'eau bouillante, il se dissout faiblement avec une couleur violette; il est, du reste, inaltérable à l'air.

Le *sel aluminique* étant soluble, ne peut être obtenu par voie de double décomposition. Pour le préparer, on fait digérer de l'hydrate aluminique avec de l'acide rhéadique bouillant; on obtient ainsi une solution violette qui fournit, par l'évaporation, un résidu bleu, insipide, soluble dans l'eau. Quand on ajoute à la

solution de ce sel 1 ou 2 gouttes d'ammoniaque, il se précipite un soussel bleu, d'où l'acide sulfurique sépare l'acide rhéadique, doué de sa couleur ordinaire.

Le *sel ferreux*, obtenu par voie de double décomposition, est un précipité bleu, peu soluble dans l'eau bouillante; il peut être lavé et desséché sans altération.

Le *sel ferrique* est, comme le sel aluminique, soluble dans l'eau; on l'obtient en dissolvant de l'hydrate ferrique encore humide dans de l'acide rhéadique bouillant. La solution est bleue, et donne, par l'évaporation, un sel bleu foncé, amorphe, soluble dans l'eau.

Le *sel zincique* est un précipité brun, insoluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel stannique* s'obtient en précipitant le chlorure stanneux par l'acide libre ou par un rhéadate soluble. Le précipité est d'un violet clair, et prend par la dessiccation une couleur violette foncée. Il est insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante.

Le *sel plombique* est un précipité bleu gris, inaltérable à l'air, et insoluble dans l'eau bouillante.

Le *sel cuivrique* est un précipité gris bleuâtre, et insoluble comme le précédent.

Le *sel mercureux* se précipite en gris, et le *sel mercurique* en violet foncé. Ces sels sont inaltérables à l'air, et insolubles dans l'eau froide ou bouillante.

Le *sel argentique* est un précipité brun foncé, d'une saveur métallique; il se dissout un peu dans l'eau pure, qui prend une teinte brune et opaline.

Transformations de l'acide rhéadique. a. *Action du chlore.* La couleur rouge de l'acide rhéadique résiste à l'action blanchissante de la lumière directe du soleil; mais elle est détruite par le chlore, qui la change en jaune. Évaporée jusqu'à siccité, la liqueur jaune laisse un résidu, qui est très-faible comparativement à la quantité d'acide rhéadique employée. Il paraît donc que les produits de décomposition, obtenus par le chlore, se volatilisent en quantité assez considérable.

b. *Action de l'acide sulfurique étendu.* L'acide sulfurique en faible excès rehausse la couleur de l'acide rhéadique avec lequel on le mêle, mais il ne l'attaque pas. Quand on fait évaporer spon-

tanément, à une température qui ne dépasse pas + 25°, une solution d'acide rhéadique contenant un faible excès d'acide sulfurique, il se dépose, à un certain degré de concentration, des parcelles grenues, brunes, insolubles dans la liqueur; et lorsque l'acide sulfurique a été amené au degré de concentration qu'il peut atteindre à la température indiquée, l'acide rhéadique se dépose peu à peu dans une liqueur rouge opaline, fortement acide, que l'on peut déverser. Comme le dépôt ne se dissout pas dans l'eau, on peut le laver, et le dépouiller ainsi de toute trace d'acide sulfurique libre. L'acide rhéadique s'est alors transformé dans un état où il est insoluble dans l'eau : il est d'un brun foncé, grenu, sans indice de cristallisation. Il se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge foncé magnifique : cette solution dépose, par l'évaporation spontanée, le même acide, insoluble dans l'eau; sa solution alcoolique a une saveur acide, et rougit fortement la teinture de tournesol. Il est insoluble dans l'éther. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, en formant des sels qui, en dissolution, ont à peu près la couleur de ceux que forme l'acide rhéadique soluble; les acides l'en précipitent sous forme de flocons rouges, transparents, mais d'une couleur moins belle qu'avant l'évaporation; la liqueur surnageante est jaune; l'acide a donc subi une altération par l'évaporation. (Je dois faire observer que l'acide rhéadique ici employé avait été retiré des fleurs du pavot oriental.)

c. *Action de l'acide sulfurique concentré.* L'acide rhéadique se dissout dans ce liquide à chaud; mais la solution est noire, et l'eau en sépare un acide humoïde, qui est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais qui se combine avidement avec les alcalis, et en est séparé de nouveau par les acides. La liqueur, saturée par le carbonate potassique, et évaporée, au bain-marie, jusqu'à siccité, laisse du sulfate potassique mêlé à un corps jaune que l'on peut enlever par l'alcool de 0,60; après l'évaporation, ce corps reste insoluble dans l'éther et soluble dans l'eau. La solution aqueuse dépose, par l'évaporation, des flocons jaunes. On ne l'a pas examiné davantage.

d. *Action de l'acide nitrique.* Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide rhéadique dans l'acide nitrique, la liqueur jaunit, mais sans développement de vapeurs rouges. Par le refroidissement, il ne se dépose rien dans la liqueur acide. Quand on sature celle-ci par le carbonate potassique, et qu'on l'évapore, il se forme des

cristaux de nitrate potassique, entourés d'une masse amorphe, jaune brunâtre, qui se dissout dans l'alcool de 0,80. Cette solution précipite l'acétate plombique en brun, et l'acétate cuivrique en vert.

e. *Action du sulfide hydrique.* Une solution d'acide rhéadique ne s'altère pas, quand on y fait arriver un courant de sulfide hydrique; mais si l'on décompose le rhéadate plombique dans l'eau par le sulfide hydrique, la solution se colore peu par l'acide dissous dans l'eau, et, après l'évaporation, ce dernier reste, coloré en rouge brique. L'acide ainsi altéré précipite l'acétate plombique en gris, mais non en bleu grisâtre. Ce changement de coloration, qui paraît porter sur la copule, mérite de devenir l'objet de recherches plus détaillées, qui pourraient fournir quelques éclaircissements sur la composition rationnelle de cet acide.

f. *Action de l'hydrate potassique.* Quand on fait bouillir le rhéadate potassique longtemps avec un excès d'hydrate potassique, la solution prend une couleur brun foncé. Après l'évaporation de la liqueur à siccité, et la saturation de l'alcali par l'acide sulfurique, on peut, au moyen de l'alcool de 0,60, extraire un corps qui, après l'évaporation de l'alcool, reste brun et déliquescent. Sa dissolution dans l'eau donne un dépôt brun.

Acide papavérique. Cet acide est contenu dans la liqueur qui a été dépouillée de l'acide rhéadique par l'ébullition avec le carbonate plombique. Il s'obtient difficilement à l'état de pureté parfaite, et exempt des matières étrangères contenues dans les pétales, et qui auront pu être dissoutes par l'alcool. On précipite la solution plombique exactement par l'acide sulfurique, et on évapore le liquide dans le dessiccateur, au-dessus de l'acide sulfurique; car l'acide papavérique est très-sensible au contact de l'air. On l'obtient ainsi sous forme d'extrait d'un beau rouge vif, d'une teinte plus vive que l'acide rhéadique. La solution aqueuse donne d'ordinaire un dépôt brun, insoluble dans l'eau.

L'acide papavérique a une saveur moins marquée que l'acide rhéadique; il est aussi plus faible : c'est à peine s'il expulse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il se distingue nettement de l'acide rhéadique par sa propriété de former avec l'oxyde plombique un sel soluble. Au reste, il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; mais il est insoluble dans l'éther. La solution aqueuse donne un dépôt après chaque évaporation et redissolution.

Les *papavérates* ont, après la saturation de l'acide, la même teinte que les rhéadates. L'acide papavérique paraît donc contenir la même copule que l'acide rhéadique, mais unie à un acide plus faible et plus décomposable à l'air. Les papavérates, à l'état sec, sont bruns; leurs dissolutions aqueuses sont d'un violet gris. Les sels solubles soumis à l'évaporation à l'air se décomposent bien plus rapidement que l'acide papavérique libre. Il faut donc évaporer leurs solutions dans le vide. Ils sont incristallisables, et forment des résidus amorphes.

Les *papavérates potassique*, *sodique*, *ammonique*, *barytique* et *calcique* sont déliquescents et solubles dans de l'alcool de 0,60; cependant le sel calcique est moins soluble que les autres. La solution, évaporée à l'air, laisse un résidu noir, et l'acide qui s'en sépare est jaune brun.

Le *papavérate plombique* s'obtient en dissolvant du carbonate plombique récemment précipité dans une solution bouillante d'acide papavérique, et évaporant la liqueur violette dans le vide. Ce sel se redissout dans l'eau, mais il est insoluble dans l'alcool bouillant de 0,60.

Le *papavérate argentique* s'obtient comme le sel plombique. Il est brun, déliquescent, et soluble dans l'alcool de 0,60.

On n'a point d'autres expériences sur les transformations de l'acide papavérique.

Acide caïncique (*Acidum caïncicum*) (1).

Cet acide a été découvert dans le *radix Caïncæ* (racine du *Chiococca racemosa*) par *François*, *Pelletier* et *Caventou*. On peut le préparer en acidulant par l'acide chlorhydrique une décoction très-concentrée de la racine, et laissant reposer la liqueur pendant quelques jours; l'acide cristallise peu à peu. Mais le meilleur moyen de l'obtenir est d'épuiser la racine par l'alcool, de distiller celui-ci, et de traiter le résidu par l'eau bouillante. On ajoute ensuite à la solution aqueuse de petites portions de lait de chaux, jusqu'à ce que la liqueur ait perdu sa saveur amère. L'acide qui est la cause de l'a-

(1) Voyez : *Recherches sur les propriétés chimiques de la racine de caïnça*, par François, Caventou et Pelletier. (Journal de pharmacie, août 1830.)

(*Note du traducteur.*)

mertume se combine avec la chaux, et donne ainsi naissance à un soussel insoluble, qui se précipite. On fait bouillir ce précipité avec une dissolution alcoolique d'acide oxalique; l'acide caïncique mis en liberté se dissout dans l'alcool et se dépose sous forme de cristaux aciculaires, tant par le refroidissement que par l'évaporation de la dissolution alcoolique.

L'acide caïncique est sans odeur; sa saveur, qui est d'abord peu prononcée, devient ensuite extrêmement désagréable, amère et âcre. Il ne s'altère pas à l'air. A la distillation sèche il se charbonne, sans entrer d'abord en fusion, et donne un sublimé cristallin amer; mais il ne fournit point d'ammoniaque. Il exige pour se dissoudre 600 parties d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool, surtout à l'aide de la chaleur. L'éther, au contraire, n'en dissout pas plus que l'eau. Les dissolutions rougissent le papier de tournesol.

Liebig a analysé l'acide cristallisé, après la dessiccation à 100°. En calculant les données analytiques d'après le poids atomique nouvellement corrigé, on a :

	Centièmes.
Carbone.	56,810
Hydrogène..	7,494
Oxygène	35,696

Comme on n'a pas essayé de déterminer la capacité de saturation de cet acide, ces chiffres ne donnent pas une idée exacte des rapports des atomes entre les éléments. *Liebig* trouva que l'acide cristallisé perd 9 pour cent d'eau par la dessiccation à 100°. Il supposa que les poids atomiques de l'acide et de l'eau sont entre eux dans le rapport de 91 : 9, et il en déduisit la formule $C^8H^{14}O^4$ pour l'acide desséché à + 100°; mais les chiffres trouvés par le calcul diffèrent trop des résultats de l'expérience pour n'y voir qu'une simple erreur. Ainsi la formule présuppose 1,6 pour cent de carbone de moins, et 0,53 pour cent d'hydrogène de plus, que *Liebig* n'avait trouvé réellement. Il est donc évident que la formule proposée doit être inexacte.

Jusqu'à présent aucun caïnçate n'a été analysé. Ces sels sont tous amers, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; les autres acides en précipitent l'acide caïncique. Les caïnçates potassique, am-

monique, barytique et calcique neutres sont incristallisables. Le soussel calcique, quoique insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant, et se précipite, pendant le refroidissement de la solution, en flocons blancs, qui réagissent à la manière des alcalis, et que l'on pourrait facilement prendre pour un acali végétal.

Selon toute probabilité, c'est à l'acide caïncique que la racine d'où on le tire doit ses proprités médicales.

Transformations de l'acide caïncique par les acides. L'acide caïncique offre avec les acides plus forts des phénomènes particuliers. Il s'y dissout d'abord; mais au bout d'un certain temps il se précipite de la dissolution un corps gélatineux qui n'est plus amer, et l'acide employé à opérer la dissolution ne contient plus la moindre trace d'acide caïncique non décomposé. L'acide nitrique fait subir à l'acide caïncique les mêmes changements; et lorsqu'on le fait bouillir avec la matière gélatineuse, on obtient une substance amère particulière, mais il ne se forme point d'acide oxalique. L'acide acétique décompose également l'acide caïncique à l'aide de la chaleur, en donnant naissance à une gelée brune. L'acide chlorhydrique opère la formation de la substance gélatineuse plus facilement qu'aucun autre acide.

Acide euphorbique.

Cet acide a été découvert par *Riegel* dans les parties vertes de l'*euphorbia cypartssias;* de là son nom.

Pour l'obtenir, on fait digérer les feuilles et les fleurs broyées de cette plante, dépouillée de sa racine et des parties ligneuses de la tige, dans une petite quantité d'acide acétique étendu; on exprime le liquide, et on le fait bouillir jusqu'à la formation d'un dépôt (l'acide acétique s'oppose à la coagulation de l'albumine); on filtre la liqueur, on la sature par de l'ammoniaque, on sépare le précipité (dont *Riegel* n'a pas donné la composition) par le filtre; on concentre la liqueur, on y mêle un peu d'acide nitrique, et on ajoute, à chaud, du nitrate plombique. Par le refroidissement, il se dépose, en quantité assez notable, des cristaux irrréguliers d'euphorbiate plombique. Ce sel, lavé, puis dissous dans l'eau bouillante, et décomposé par le sulfide hydrique, donne l'acide en

dissolution dans l'eau, où il cristallise, par une évaporation lente, en aiguilles incolores, groupées en mamelons.

L'acide euphorbique est inodore, d'une saveur et réaction acides; il est soluble dans l'eau, et un peu moins dans l'alcool. Le sel potassique cristallise en tables incolores, d'une saveur saline agréable, qui s'humectent légèrement à l'air. Les sels sodique et ammonique sont solubles et cristallisables. Les sels barytique et calcique sont très-peu solubles ou tout à fait insolubles. Les euphorbiates alcalins précipitent les sels de fer, d'étain, de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent.

Acide bébirique (*Acidum bebiricum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Maclagan* dans l'écorce d'un arbre croissant à Demerary, le *nectandra Rodiei*, que les Anglais appellent *bebeeru*; de là le nom d'acide bébirique. Il s'y trouve combiné avec deux alcaloïdes, la bébirine et la sépirine, dont il sera question plus bas. On en retire l'acide de la manière suivante: On épuise l'écorce par de l'eau seule ou mêlée d'acide acétique; on précipite les bases par de l'ammoniaque; on traite la liqueur filtrée par de l'acétate plombique, et on décompose le précipité par du sulfide hydrique; enfin on évapore le liquide (qui contient l'acide) au-dessus de l'acide sulfurique, et on épuise le résidu brun par l'éther, qui ne dissout pas la matière colorante. Après l'évaporation de la solution éthérée, l'acide reste sous forme d'une matière blanche cristalline, qui a l'éclat de la cire.

L'acide bébirique se réduit peu à peu à l'air en un liquide sirupeux. Un peu au-dessus de +200°, il se sublime en faisceaux d'aiguilles blanches. Il forme, avec la potasse et la soude, des sels déliquescents, solubles dans l'alcool; avec les alcalis terreux, il donne, au contraire, des sels très-peu solubles; le sel plombique aussi n'est que faiblement soluble dans l'alcool.

(1) Voyez: *Sur le bebeeru, arbre de la Guyane anglaise*, par Duglas Maclagan. (Annales de Liebig, t. XLVIII, p. 1069.)

(*Note du traducteur.*

Acide gaïacique (*Acidum guajacicum*) (1).

Thierry a retiré de la racine de gaïac un acide particulier, qu'il appelle *acide gaïacique*. Pour l'obtenir, on dissout la résine dans l'alcool, on distille la solution jusqu'à réduction d'un tiers, et on déverse la liqueur restante de dessus la résine qui s'est déposée. Cette liqueur est acide; on la sature par l'eau de baryte, on la concentre par l'évaporation, on la filtre, on précipite la baryte exactement par l'acide sulfurique; on filtre de nouveau la liqueur, et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On n'a pas dit pourquoi on a saturé par la baryte, que l'on a ensuite enlevé par l'acide sulfurique; ce n'est là qu'une complication inutile de l'opération. Il se peut pourtant que la baryte sépare, sous forme d'une combinaison insoluble, des matières solubles, telles que des résines. Mais dans ce cas il serait plus simple, comme pour la préparation de l'acide benzoïque, de traiter la liqueur par de l'hydrate barytique jusqu'à saturation complète de l'acide, puis de la faire bouillir, de la filtrer bouillante, et, avant la précipitation par l'acide sulfurique, d'évaporer la liqueur barytique jusqu'à un certain degré de concentration. On épuise le liquide sirupeux par l'éther qui dissout l'acide; la solution éthérée, soumise à l'évaporation, donne l'acide sous forme de cristaux mamelonnés, que l'on purifie en les sublimant à une chaleur très-modérée. Ces cristaux prennent alors l'aspect de belles aiguilles.

L'acide gaïacique ressemble extérieurement aux acides benzoïque et cinnamique; mais il en diffère par sa solubilité dans l'eau. Il se dissout aussi facilement dans l'alcool et dans l'éther. Voilà tout ce que nous en savons.

Acide sabadillique (*Acidum sabadillicum*) (2).

Cet acide a été découvert dans les semences du *veratrum sabadilla* par *Merck*, qui lui donna le nom d'*acide vératrique*. Nous

(1) Voyez : *Note sur l'acide gaïacique et sur l'extrqit de gaïac*, par Thierry. (Journal de pharmacie, t. XXIV, p. 381.)

(2) Voyez : *Sur un nouvel acide contenu dans les semences du veratrum album*, par E. Merck. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 188.)

Analyse de l'acide vératrique, par Schrötter. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 190.)

(*Note du traducteur.*)

avons préféré l'appeler d'après le nom spécifique de la plante.

Pour l'obtenir, on épuise les semences du *sabadilla* par de l'alcool mêlé d'acide sulfurique, on filtre la dissolution, et on sépare l'acide sulfurique par de l'hydrate calcique : le sabadillate calcique reste en dissolution dans l'alcool. On chasse l'alcool par la distillation; le liquide aqueux restant renferme, après que la vératrine s'est déposée, le sabadillate calcique, que l'on décompose par un peu d'acide sulfurique : le sulfate calcique est séparé par le filtre, et le liquide donne, par le refroidissement, l'acide sabadillique cristallisé. On le dissout dans l'alcool pour le débarrasser des dernières traces de sulfate calcique, et on le traite par le charbon animal à la température de l'ébullition. La liqueur filtrée, et abandonnée à l'évaporation spontanée, donne l'acide sabadillique cristallisé en aiguilles quadrilatères. Par l'action de la chaleur, il devient d'un blanc mat, en perdant de l'eau; à une température plus élevée, il fond en un liquide incolore; enfin, plus fortement chauffé, il se sublime non altéré et sans résidu. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool le dissout plus à chaud qu'à froid; il se dissout aussi dans l'éther.

L'acide sabadillique a été analysé par *Schrötter*. La composition de l'acide anhydre, déduite de l'analyse du sel argentique, est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	18	62,470
Hydrogène..	18	5,189
Oxygène.	7	32,341

Poids atomique, = 2164,68. L'acide cristallisé est = $\dot{H}$ + C^{18} H^{18} O^{7}; son poids atomique, = 2276,96; son eau, 4,94 pour cent.

Les sabadillates alcalins sont cristallisables, non déliquescents, et se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool. Les sels plombique et argentique se dissolvent difficilement dans l'eau froide; cependant ils s'y dissolvent ainsi que dans l'alcool. Les acides sulfurique et nitrique ne paraissent pas décomposer l'acide sabadillique.

Acide hémidesmique (*Acidum hemidesmicum*).

Cet acide a été découvert par *Garden* dans la racine de l'*hemidesmus indicus* ou salsepareille orientale, que les Indiens appellent

nannary (1). *Garden* l'appela *acide smilacique*, parce qu'on crut longtemps que cet acide provenait du *smilax aspera*. En distillant cette racine avec l'eau, il trouva qu'il se dépose un acide dans le récipient. Cet acide cristallise en prismes à quatre pans, d'une odeur irritante, d'une saveur piquante, mais désagréable; il fond à + 40°,5, se maintient liquide à quelques degrés au-dessous, mais il devient cristallin à l'instant où il est touché par un corps étranger. Il fume à + 66°, et se volatilise complétement au-dessous de + 100°. Il se dissout peu dans l'eau froide, et un peu plus dans l'eau chaude. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. On l'obtient dans l'alcool sous forme de cristaux réguliers. Ces dissolutions rougissent, bien que faiblement, la teinture de tournesol. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur rouge de sang. Il donne des sels cristallisables avec la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide coccognidique (*Acidum coccognidium*) (2).

Cet acide a été découvert par *Goebel*. Il existe dans les baies du *daphne gnidium*, que l'on appelle en pharmacie *coccus gnidii*; de là le nom de l'acide. On prépare, avec les baies, un extrait alcoolique, et on en retire l'acide par l'eau. Par l'évaporation de la liqueur, l'acide se dépose, sous forme de prismes aplatis quadrilatères, d'une saveur franchement acide. Il précipite l'eau de chaux, ainsi que les solutions des sels barytique, ferreux, plombique et cuivrique.

Acide myronique (*Acidum myronicum*) (3).

Cet acide a été découvert par *Bussy* dans les graines de la moutarde noire. Son nom vient de μύρον, huile, parce que cet

(1) *L'hemidesmus indicus*, R. Br., est une plante de la famille des asclépiadées, tribu des périplocées. C'est une espèce de liane qui croît particulièrement dans l'île de Ceylan.
(*Note du traducteur.*)

(2) Voyez : *Sur quelques acides organiques douteux*, par B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXV, p. 83.)
(*Note du traducteur.*)

(3) Voyez : *Mémoire sur la formation de l'huile essentielle de moutarde*, par Bussy. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 39.)
(*Note du traducteur.*)

acide produit, par influence catalytique, une huile particulière volatile, quand on imbibe les semences de moutarde d'eau, et qu'au bout de quelques heures on les soumet à la distillation.

L'acide myronique s'obtient de la manière suivante : On réduit la moutarde noire en farine, et à + 100° on la dépouille, par une forte pression, de l'huile grasse qui s'y trouve contenue. On brise le gâteau ainsi exprimé par morceaux, que l'on épuise, dans un appareil de *Robiquet*, par de l'alcool de 0,85 : on l'y verse d'abord froid, puis on le chauffe à + 60°. Après que l'alcool a dissous tout ce qu'il pouvait dissoudre, on enlève le résidu, on le débarrasse de l'alcool par la pression, et on le traite par de l'eau, qui dissout du myronate potassique et du mucus végétal. On évapore cette solution aqueuse au bain-marie, jusqu'à faible consistance d'extrait; on l'étend ensuite par de l'alcool de 0,90 densité, ajouté en petites quantités successives, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de mucus végétal. La liqueur filtrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose des cristaux de myronate potassique, que l'on lave avec un peu d'alcool de 0,90, pour les obtenir blancs et purs. On dissout 100 parties de ce sel dans l'eau, et on les mêle avec une solution de 38 parties d'acide tartrique, suffisante pour former, avec la potasse, du bitartrate potassique. On évapore le mélange : le sel se dépose en majeure partie, et ce qui reste en dissolution est précipité par de l'alcool; la liqueur renferme alors l'acide myronique dissous, que l'on obtient par l'évaporation.

L'acide myronique ne cristallise pas : il ne forme qu'un sirop épais. Il est sans odeur, et a une saveur acide amère; il est non volatile, et se décompose par une forte chaleur. Il est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'eau et l'alcool. Sa composition n'a pu être déterminée, mais elle paraît être très-complexe : d'après les essais de *Bussy*, il contient du nitrogène et du soufre, indépendamment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Cet acide exige d'ailleurs des recherches plus complètes.

Myronates. L'acide myronique forme des sels solubles avec toutes les bases que l'on a expérimentées. Les myronates alcalins sont légèrement amers comme l'acide; ils ne précipitent pas les sels de plomb et d'argent. Les myronates, ainsi que l'acide libre, ont la propriété, quand on mêle leurs solutions avec de la moutarde blanche, de développer, par une décomposition réciproque, une huile essentielle, qui irrite fortement les yeux.

Le *myronate potassique* cristallise facilement en beaux cristaux transparents, qui ne s'altèrent pas à l'air. Il est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool anhydre. Il se dissout dans l'alcool, d'autant plus que ce dernier contient plus d'eau. Il a une saveur rafraîchissante et amère ; il est complétement neutre, et ne donne pas d'eau à + 100°. Il fond à une forte chaleur, se boursoufle et se décompose en répandant une odeur hépatique, semblable à celle de la poudre à canon. L'acide tartrique et le chlorure platinique en précipitent la potasse.

Les *myronates sodique*, *ammonique* et *barytique* cristallisent tous bien.

Transformations de l'acide myronique. J'ai déjà mentionné la transformation caractéristique qu'éprouvent les éléments de la moutarde. Quand on fait bouillir longtemps une solution aqueuse d'acide myronique, il se développe du sulfide hydrique. L'acide sirupeux, soumis à la distillation sèche, donne naissance à des produits sulfurés, que l'on n'a pas examinés de plus près. L'acide myronique se dissout dans l'acide nitrique avec une couleur rouge et un fort dégagement de vapeurs rutilantes. Il se forme de l'acide sulfurique dans la liqueur.

Plus bas, nous apprendrons à connaître l'huile de moutarde comme une combinaison de rhodan avec un radical organique. On a donc quelque raison de supposer que l'acide myronique est un corps rhodanoïde uni à une copule.

Acide kinovique (*Acidum chinovicum*) (1).

Cet acide fut découvert par *Pelletier* et *Caventou* dans une espèce d'écorce que l'on rencontre dans le commerce de droguerie sous le nom de *china nova*, d'où le nom d'*acide kinovique*, qui fut d'abord considéré comme un acide gras. *Winckler* le décrivit ensuite comme un corps non acide, sous le nom d'*amer de quin-*

(1) Voyez : *Examen chimique de l'écorce connue sous le nom de kina-nova, pour faire suite à l'examen chimique des quinquina*, par Pelletier et Caventou. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 109 et 302 ; année 1821.)

Sur l'amer de quinquina, par Winckler. (Annales de Liebig, t. XVII, p. 161.)

Analyse de l'amer de quinquina, par Petersen. (Annales de Liebig, t. XVII, p. 164.)

Sur l'acide kinovique, par Schuedermann. (Annales XLV, p. 277.)

(*Note du traducteur.*)

quina; mais il rectifia cette erreur, après avoir trouvé ce même corps dans d'autres écorces, comme le *china piton* et *esenbeckia febrifuga;* c'est ce qui lui avait d'abord fait donner le nom d'*esenbeckine*, regardée comme un alcoloïde. Plus tard il fut étudié, sous la direction de *Woehler*, par *Schnedermann*, qui en détermina aussi la composition. D'après le précepte de ce chimiste, il se prépare de la manière suivante : On épuise l'écorce, à la température de l'ébullition, par un lait de chaux, et on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique : l'acide kinovique se précipite. On dissout le précipité dans l'ammoniaque, et on traite la solution par du charbon animal pour la décolorer; puis on précipite l'acide de nouveau par l'acide chlorhydrique, et on répète cette opération jusqu'à ce que la liqueur soit devenue tout à fait incolore.

Les écorces d'*esenbeckia febrifuga* et de *china piton* ne se prêtent pas aussi facilement à l'application de ce procédé. On en prépare d'abord un extrait alcoolique, que l'on épuise ensuite par l'éther : l'acide reste par l'évaporation du liquide; mais il faut le purifier d'après la méthode prescrite.

Après la dessiccation, l'acide kinovique présente l'aspect de fragments de gomme, faciles à réduire en une poudre blanche, douée d'une saveur fortement amère. Il est presque insoluble dans l'eau, et se dissout facilement, à une chaleur modérée, dans l'alcool et l'éther : l'eau le précipite de ces solutions sous forme de gros flocons blancs. Après l'évaporation du dissolvant, l'acide reste à l'état d'une masse blanche, fendillée, où l'on ne voit, sous le microscope, aucun indice de cristallisation. Il est à peu près aussi insoluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Il ne renferme qu'un seul atome d'eau, qui y joue le rôle de base.

L'acide kinovique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	38	69,345
Hydrogène.	58	8,792
Oxygène..	9	21,863

Poids atomique, = 4116,58. L'acide hydraté est = $\dot{H} + C^{38}$

$H^{56} O^{9}$; son poids atomique est 4229,06, et il renferme 2,66 pour cent d'eau.

Les *kinovates* alcalins et terreux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur saveur est amère, ils ont une faible réaction alcaline, et sont incristallisables. La solution du sel magnésique forme, pendant l'évaporation, une pellicule graisseuse qui nage sur le liquide; c'est ce qui avait engagé *Pelletier* et *Caventou* à regarder cet acide comme appartenant à la classe des acides gras. Quand on mêle une solution de sucre de plomb dans l'alcool avec une solution alcoolique d'acide kinovique, il se précipite d'abord une petite quantité d'un sel plombique pulvérulent, puis il se dépose une matière gélatineuse, qui est un sel double d'acétate et kinovate plombique $= \dot{P}b\ \bar{A}c + 2\ (\dot{P}b + C^{36} H^{56} O^{9})$. Le sel cuivrique s'obtient de même, en mêlant ensemble des solutions alcooliques d'acétate cuivrique et d'acide kinovique. C'est un précipité bleu clair, qui devient anhydre à + 100°. C'est ce sel qui fut employé pour déterminer la composition de l'acide anhydre.

On n'a point examiné les *transformations de l'acide kinovique*.

Acide rutique. (*Acidum ruticum*) (1).

Cet acide fut découvert en même temps par *Weiss* et *Kümmel*, dans la rue (*ruta groveolens*); de là son nom. Plus tard il fut étudié et analysé par *Borntraeger*, sous la direction de *Woehler*.

Weiss l'obtint en épuisant, par l'éther, l'extrait de rue, préparé avec l'alcool anhydre : l'acide reste non dissous. Il traita aussi la plante par de l'ammoniaque étendue, et précipita l'acide rutique par l'acide chlorhydrique. Il enleva ensuite, par l'éther, la chlorophylle et la matière grasse dont l'acide était souillé.

Borntraeger prépare l'acide rutique de la manière suivante: On coupe les feuilles sèches en petits morceaux, et on les fait bouillir pendant une demi-heure avec du vinaigre; on filtre la décoction, on exprime le résidu, et on abandonne la liqueur pen-

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur le ruta graveolens*, Lin., par Kümmel. (Nouvelles archives de Brandes, t. XXXI, p. 166; année 1842.)

Sur l'acide rutique, par Borntraeger. (Annales de Liebig, t. LIII, p. 387.)

(*Note du traducteur.*)

dant quelques semaines au repos : l'acide rutique se dépose sous forme de cristaux microscopiques. Par l'évaporation des décoctions, on en obtient encore une plus grande quantité. On lave l'acide rutique à l'eau froide, et on le dissout ensuite par l'ébullition dans un mélange de 1 partie d'acide acétique et 4 parties d'eau; on filtre la solution bouillante, et, au bout de quelques jours, l'acide rutique se dépose à l'état cristallin. On décante la liqueur acide, et on en chasse une grande partie par la distillation : il se forme, au bout de quelques jours, une nouvelle quantité de cristaux dans le résidu. On lave l'acide ainsi déposé à l'eau froide, on le dissout dans dix fois son poids d'alcool bouillant, on traite la solution par le charbon animal, on la filtre, et, après l'avoir mêlée d'un huitième d'eau, on élimine l'alcool par la distillation : le résidu, abandonné à un endroit frais, dépose, après quelques jours, complétement l'acide à l'état cristallin. En continuant à concentrer l'eau mère filtrée, on en obtient une nouvelle quantité. La cristallisation est d'autant plus complète et prompte, que la liqueur est plus froide. L'acide rutique, dont on n'obtient jamais beaucoup à la fois, cristallise en lamelles légères et volumineuses.

L'acide ainsi purifié est une poudre blanche verdâtre, cristalline, qui, vue sous un grossissement considérable, offre l'aspect de longs prismes pointus, à quatre pans. La couleur paraît être tout à fait inhérente à l'acide, car elle persiste même après avoir éliminé l'acide des bases par d'autres acides plus puissants.

L'acide rutique est sans saveur, et sa solution alcoolique rougit la teinture de tournesol. Il fond à + 180° en un liquide jaune filandreux, sans perdre d'eau, et il redevient cristallin après le refroidissement. A + 220°, il commence à se sublimer en gouttelèttes jaunes, et il charbonne à + 243°. Fondu à l'air libre, il répand une odeur de caramel, s'allume, et brûle avec flamme. Il est peu ou point soluble dans l'eau froide; il se dissout peu à peu en jaune dans l'eau bouillante, et ne se dépose plus par le refroidissement, pas même après qu'on a évaporé les $\frac{5}{6}$ de la solution. Ce n'est qu'après avoir poussé l'évaporation beaucoup plus loin, qu'il commence, au bout de quelques jours, à cristalliser; et ce phénomène dure longtemps avant d'être achevé. Il est presque insoluble dans l'alcool froid anhydre. Il se dissout facilement dans l'alcool bouillant de 0,76, mais il ne se dépose plus qu'après

l'évaporation de la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse; ce qui reste se prend en un magma cristallin. En mêlant, avant l'évaporation, la solution alcoolique avec un sixième d'eau, on peut la faire cristalliser par la concentration. Il est insoluble dans l'éther, même bouillant.

L'acide rutique a été analysé par *Borntraeger*. La composition de l'acide anhydre, déduite du sel plombique et comparée à la composition de l'acide fondu, est :

	ACIDE ANHYDRE.		ACIDE HYDRATÉ FONDU.	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	12	57,187	12	50,044
Hydrogène.	12	4,750	16	5,543
Oxygène.	6	38,063	8	44,413

En comparant ces résultats entre eux, on trouve que l'acide fondu hydraté a perdu 2 atomes d'eau par sa combinaison avec l'oxyde plombique, et que ces deux atomes ne sont remplacés que par 1 atome d'oxyde plombique. Cette circonstance indique un rapport complexe, que l'on ne pourra approfondir qu'après l'analyse de plusieurs rutates, et particulièrement du sel plombique à différents degrés de saturation. La propriété de retenir, pendant la fusion, 2 atomes d'eau, fait supposer un acide saturable par 2 atomes de base, et qui peut, avec 1 atome de base, former un sursel. C'est donc, selon toute apparence, un acide copulé, contenant 2 atomes d'acide pour 1 atome de copule. C'est sans doute une chose fort simple de représenter l'acide fondu par $\dot{H} + C^6 H^6 O^3$, et le sel plombique par $\dot{P}b + 2C^6 H^6 O^3$; mais cette manière de voir ne répond pas à l'ensemble des propriétés de l'acide.

D'après le rapport indiqué, le poids atomique de l'acide anhydre est = 1576,32, celui de l'acide hydraté, = 1801,28; ce dernier contient 12,49 pour cent d'eau.

Rutates. L'acide rutique se combine facilement avec les alcalis, même lorsque ces derniers sont très-étendus; la solution est rouge jaunâtre. On ne parvient pas à préparer des combinaisons cristallines; et même avec les sels métalliques, à l'exception de l'oxyde plombique, on n'obtient pas de composés à proportions définies. La combinaison potassique, si elle n'est pas complète-

ment saturée, absorbe aussitôt l'oxygène de l'air; la liqueur prend une couleur de plus en plus foncée, et à la fin elle ne renferme plus qu'un corps humoïde. Une solution alcoolique de rutate potassique donna par l'acide carbonique un précipité de carbonate potassique : l'acide rutique reste seul en dissolution. La solution ammoniacale laisse, après l'évaporation, l'acide exempt d'ammoniaque.

En mêlant une solution alcoolique d'acide rutique avec une solution alcoolique d'acétate plombique, on obtient un précipité de rutate plombique d'un jaune orange, aussi pur que le chromate plombique.

En essayant d'obtenir le sel argentique, on remarque que l'oxyde argentique ne tarde pas à se réduire.

Transformations de l'acide rutique. On ne connaît d'autre transformation que celle que nous venons de citer : le rutate alcalin se changeant aux dépens de l'air en un corps humoïde.

Acide esculique (*Acidum æsculicum*) (1).

Cet acide très-faible fut découvert par *Raab* dans l'écorce du marronnier d'Inde (*æsculus hippocastanum*). Ses propriétés électro-négatives furent d'abord méconnues : c'est ce qui lui fit donner plusieurs noms. *Raab* l'appela *iristne* (*schillerstoff*), à cause des couleurs irisées de sa dissolution aqueuse. Plus tard, on le nomma *polychrome*, *enallochrome*, *esculine*, etc. On le rencontre dans l'écorce de plusieurs espèces de bois, par exemple dans celui du frêne (*fraxinus excelsior*). L'acide esculique fut examiné par *Minor*, *Dahlström*, *Kalkbrunner*, *Trommsdorff le jeune*, *Frémy* et d'autres.

Le mode de préparation le plus simple a été indiqué par *Mi-*

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur les marrons d'Inde*, par Vogelsang. (Journal de Trommsdorff, t. XX, p. 140.)

Essai sur le marronnier d'Inde, etc., par A. Fr. Canzoneri. (Journal de pharmacie, t. IX, p. 539.)

Note sur l'esculine, par A. Chereau. (Journal de pharmacie, t. XI, p. 47.)

Note sur un acide retiré de la saponine, par E. Frémy. (Annales de chimie et de physique, t. LVIII, p. 101.)

Acide esculique, nouvel acide retiré de la saponine, par E. Frémy. (L'Institut, n° 41; 1834.)

(*Note du traducteur.*)

nor. On épuise la racine par l'eau, et on traite le liquide par l'acétate plombique : le précipité ainsi obtenu est séparé par le filtre ; on enlève le plomb par le sulfide hydrique ; on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à un endroit frais. Au bout de quelques jours, la liqueur se prend en une masse cristalline, que l'on agite avec un peu d'eau froide pour l'étendre davantage ; par la pression on sépare la partie liquide de la partie cristallisée. La méthode de *Trommsdorff* consiste à digérer 1 partie de racine pulvérisée avec 8 parties d'alcool de 0,80, à faire bouillir ensuite le mélange, et à le filtrer chaud ; après quoi on répète l'opération avec 4 parties d'alcool. On chasse l'alcool jusqu'à réduction de 1 ½ partie, et on abandonne le reste dans un vase ouvert à l'évaporation spontanée. Ce n'est qu'au bout de plusieurs semaines que l'acide esculique se trouve déposé. On l'agite avec une très-petite quantité d'eau glacée, qui enlève les matières extractives ; on l'exprime entre des doubles de papier, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau très-froide. Ces eaux de lavage sont mises à part. On dissout l'acide esculique dans un mélange bouillant de 5 parties d'alcool et 1 partie d'éther, jusqu'à saturation complète : il se dépose par le refroidissement. Il faut le faire cristalliser à différentes reprises pour l'obtenir incolore, et assez pur pour qu'il brûle sur une lame de platine sans laisser de résidu salin.

On traite l'eau de lavage par une solution bouillante d'ichthyocolle ; on sépare le tannate de gélatine ainsi précipité, et on le fait macérer avec de l'alcool chaud ; puis, on mêle les liquides ensemble, et on évapore le mélange : on obtient ainsi une plus grande quantité d'acide esculique impur.

L'acide esculique pur est incolore ; il ressemble par son aspect au carbonate magnésique, et s'attache fortement au papier à filtre. Dissous dans l'eau bouillante, il se dépose, par le refroidissement, sous forme de lamelles semblables à l'acide borique ; vu sous le microscope, il offre l'aspect d'un amas de petites aiguilles. Il est inodore, et d'une saveur un peu amère, analogue à celle de l'écorce de saule. A + 10°,5, l'eau en dissout $\frac{1}{672}$ de son poids ; à + 25°, elle en dissout $\frac{1}{576}$. L'eau bouillante dissout 0,77 de son poids, et la solution se prend en masse par le refroidissement. L'acide esculique renferme de l'eau qui s'en va à + 100° ; mais la quantité en est si variable, qu'on ne saurait déterminer si c'est de

l'eau chimique ou de l'eau hygroscopique. L'acide desséché augmente à l'air de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ centièmes de son poids. La solution dans l'eau froide est incolore, vue par transmission, et bleue par réflexion ; cette coloration augmente par une addition d'eau de puits, en vertu du carbonate calcique qui s'y trouve. La nuance bleue est encore sensible quand il n'y a que 1 partie d'acide esculique dans 1,500,000 parties d'eau. 1 partie d'acide esculique se dissout dans 24 parties d'alcool bouillant de 0,790 ; par le refroidissement, il s'en sépare la plus grande partie sous forme d'une poudre fine. L'éther anhydre n'en dissout presque rien, tandis que l'éther hydraté en dissout un peu. 17 parties d'un mélange formé de 5 parties d'alcool anhydre et de 1 partie d'éther dissolvent, à la température de l'ébullition, 1 partie d'acide esculique, et ne retiennent, après le refroidissement jusqu'à + 10°,5, que $\frac{1}{90}$ de la partie dissoute. La solution aqueuse de l'acide esculique perd, par l'addition des acides, toute nuance de couleurs. Les alcalis et les terres alcalines colorent la solution en jaune, et en augmentent considérablement l'irisation. Ils maintiennent l'acide esculique dans sa solution saturée à chaud ; et la couleur jaune qu'ils produisent est diminuée, mais non détruite, par les acides. L'eau chlorée colore la solution en rouge, en rouge brun et jaune foncé, et finit par détruire le jeu des nuances ; une addition d'eau de chaux ou de baryte rend la couleur plus foncée, tout en rétablissant le jeu des colorations. Par la chaleur, l'acide esculique fond en se boursouflant en une masse brun foncé, et répand une odeur de sucre brûlé. Soumis à la distillation sèche, il forme d'abord des vapeurs jaune foncé, qui se condensent en une masse jaune orange, acide, exempte d'ammoniaque et soluble dans l'eau ; puis il se dégage un peu d'huile empyreumatique et du gaz. Il reste du charbon dans la cornue.

Les solutions de l'acide esculique rougissent le papier de tournesol. Sous ce rapport, il se comporte donc comme un acide ; mais son affinité pour les bases est si faible, qu'on n'obtient pas des combinaisons à proportions définies. Avec les alcalis et les terres alcalines, il donne, par la dessiccation, des masses brunes, amorphes, solubles dans l'alcool et dans l'eau ; ces solutions offrent des nuances chatoyantes. On n'obtient pas de précipités avec les sels métalliques, pas même avec les dissolutions indiquées.

Trommsdorff jeune a analysé l'acide esculique à l'état hydraté,

mais fortement desséché; il est arrivé aux résultats suivants :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	51,936
Hydrogène.....	18	4,853
Oxygène.....	10	43,211

On n'a pas contrôlé ces résultats par l'analyse d'une combinaison de cet acide, afin de s'assurer de son véritable poids atomique.

Transformations de l'acide esculique. a. Action de l'*hydrate potassique.* En dissolvant l'acide esculique jusqu'à saturation complète dans de l'hydrate potassique, et évaporant la solution au bain-marie jusqu'à siccité, on obtient, suivant *Frémy*, deux combinaisons potassiques, dont l'une est soluble dans l'alcool, tandis que l'autre, de couleur brune, y est insoluble. Le sel potassique, soluble dans l'alcool, s'obtient à l'état cristallin par l'évaporation de l'alcool : la potasse s'y trouve unie à un autre acide, que *Frémy* appelle

Acide saponique. On lui a donné ce nom, parce qu'on obtient le même corps en traitant de même la saponine, principe du *saponaria officinalis*, par la potasse; mais on ne l'en retire pas aussi facilement que de l'acide esculique.

L'acide saponique s'obtient en mêlant la solution aqueuse du sel potassique avec de l'acide chlorhydrique en faible excès : il se précipite sous forme d'une poudre blanche, amorphe. Il est insipide, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Tant à l'état sec qu'en combinaison avec l'oxyde plombique, sa composition est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	26	56,774
Hydrogène	46	8,344
Oxygène	12	34,882

Poids atomique, = 3440,16. Il reste indécis s'il existe de l'eau dans l'acide aussi bien que dans le sel plombique. L'acide saponique est un corps plus électro-négatif que l'acide esculique.

Les *saponates alcalins* sont solubles dans l'eau ; après leur con-

centration, ces solutions se prennent, en quelque sorte, en gelée. Mais si l'on mêle la solution environ avec 2 parties d'alcool sur 1 partie d'eau, ils cristallisent en belles lamelles nacrées, formées de 1 atome de base et 1 atome d'acide. Les sels barytique, strontique, calcique, plombique, cuivrique et argentique, sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool concentré; mais ils se dissolvent dans de l'alcool mêlé d'eau, et quelques-uns d'entre eux peuvent être obtenus cristallisés. Ces sels métalliques et terreux se composent de 1 atome de base, combiné avec 2 atomes d'acide.

b. Action de l'acide chlorhydrique. L'acide esculique, aussi bien que la saponine, se changent en acide saponique par le traitement avec l'acide chlorhydrique chaud ; ce changement est beaucoup plus facile pour l'acide esculique que pour la saponine.

L'acide saponique se précipite par le refroidissement de la liqueur acide.

c. Action de l'acide nitrique. L'acide esculique se change, par l'acide nitrique, en un corps résinoïde, qui renferme du carbone et de l'hydrogène dans un rapport inaltérable ; mais il s'y est ajouté de l'oxygène, et peut-être aussi les éléments de l'acide nitrique.

ACIDE POLYGALIQUE (*Acidum polygalicum*) (1).

Cet acide, qui se lie intimement à l'acide précédent, a été décrit par *Quevenne*, qui le trouva dans le *polygala amara*. Pour l'obtenir, on épuise la plante sèche par de l'alcool de 0,833 densité, et on distille l'alcool jusqu'à consistance sirupeuse. On agite ensuite le résidu avec de l'éther, pour enlever la matière grasse, et on abandonne le mélange au repos : il se forme alors un dépôt, d'où l'on décante la partie liquide, en faisant dégoutter le reste. Puis on l'étend d'eau, et on le traite par l'alcool : l'acide se dépose sous forme d'une poudre blanche. Après que le dépôt s'est bien formé, au bout de quelques jours on le recueille sur un filtre, et on le laisse égoutter. On le dissout ensuite dans l'alcool

(1) Consultez : *Examen chimique de la racine du polygala de Virginie*, par A. Quevenne. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 449.)

Note sur l'acide polygalique, par A. Quevenne. (Journal de pharmacie, t. XXIII, p. 270.)

(*Note du traducteur.*)

bouillant de 0,90; on décolore la solution par le charbon animal, et on la filtre bouillante : l'acide se dépose, par le refroidissement, sous forme d'une poudre blanche.

L'acide polygalique est pulvérulent, amorphe, inodore; sa saveur, d'abord insensible, ne tarde pas à devenir âcre et piquante, en irritant le gosier. L'acide sec en poudre excite un violent éternuement. Il supporte une température de + 200° ; mais, au delà de cette température, il commence à se décomposer. Il est inflammable à l'air libre, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il se dissout lentement dans l'eau froide, plus promptement et mieux dans l'eau chaude. La solution rougit la teinture de tournesol; elle a la même saveur âcre, et produit dans le gosier la même irritation; elle mousse comme l'eau de savon, et dépose, par l'évaporation spontanée, l'acide polygalique sous forme de poudre. Celui-ci se dissout dans l'alcool anhydre bouillant, et se dépose de nouveau, par le refroidissement, sous forme de poudre. Il est insoluble dans l'éther.

Suivant *Quevenne*, l'acide polygalique se compose de :

	Centièmes.
Carbone.	55,704
Hydrogène.	7,529
Oxygène.	36,767

On n'a pas analysé de polygalate : on n'a donc aucune notion du poids atomique et des proportions relatives des éléments de l'acide polygalique. Sa composition en centièmes ne diffère pas beaucoup de celle de l'acide saponique.

Les *polygalates* alcalins et terreux sont solubles, incristallisables, et leur saveur rappelle un peu celle de l'acide. Ils donnent des précipités avec les oxydes métalliques. L'acide polygalique est, au reste, un acide si faible, qu'il ne peut expulser l'acide carbonique des alcalis.

Transformations de l'acide polygalique par les acides. L'*acide sulfurique concentré* le dissout en jaune, qui passe bientôt au rouge; puis la solution devient d'un beau violet foncé; au bout de quelques heures, elle passe au gris bleuâtre, et finit par devenir incolore : il se forme un léger précipité gris bleu, mais sans dégagement de gaz. Pendant ces changements, il y a absorption d'oxygène

de l'air. Dans un flacon fermé, la liqueur finit par devenir brune. On n'a pas examiné s'il se produit un acide sulfurique copulé dans la liqueur acide redevenue incolore. L'*acide nitrique* change l'acide polygalique en acide oxalique et en acide nitro-picrique. Par un mélange avec l'acide gallotannique, l'acide polygalique acquiert la coloration bleue chatoyante de l'acide esculique.

Acide santonique (*Acidum santonicum*) (1).

Cet acide fut découvert en même temps par *Kahler* et par *Alms;* ne lui trouvant pas les propriétés électro-négatives d'un acide, ils lui donnèrent le nom de *santonine*. On le trouve dans le *semen-contra* des pharmaciens, qui se compose des capitules des fleurs encore très-peu développées de plusieurs espèces d'armoise, particulièrement de l'*A. santonica* et *A. judaïca*. Le nom de l'acide a été emprunté à celui de l'*A. santonica*. On le prit d'abord pour un principe végétal neutre, puis pour un alcaloïde, parce qu'il se dissout dans certains acides plus facilement que dans l'eau, et qu'il se précipite quand on sature ces solutions par un acide. Plus tard, *Trommsdorff jeune* en fit une étude particulière, et montra que ce corps rentre dans la classe des acides, tout en lui conservant le nom de santonine, que *Peretti* changea en celui d'*acide santonique*.

Pour l'obtenir, *Kahler* et *Alms* préparèrent d'abord un extrait de *semen-contra* avec de l'acide acétique étendu d'eau, et traitèrent cet extrait par l'éther : après l'évaporation de ce dernier, l'acide santonique reste à l'état cristallin. *Trommsdorff* épuise, à trois reprises différentes, 4 parties de *semen-contra* par un mélange de 1 $\frac{1}{2}$ partie d'hydrate calcique, et 16 à 20 parties d'alcool de 0,50. Puis on filtre les solutions, on les distille jusqu'à un faible résidu, et on en précipite l'acide santonique en saturant la chaux par l'acide acétique. Cet acide précipite en même temps un corps résineux, que l'on enlève par de l'alcool employé en petites quantités ; on dissout ensuite l'acide santonique dans l'alcool bouillant, on traite la solution par du charbon

(1) Voyez : *Sur la santonine*, par A. Alms. (Archives de Brandes, t. XXXIX, p. 190.)

(*Note du traducteur.*)

animal, et on la filtre : l'acide cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Calloud a simplifié cette opération de la manière suivante : On fait bouillir le *semen-contra* une couple de fois avec un mélange d'eau et de lait de chaux : le tannin et les matières résineuses se combinent avec la chaux, et restent à l'état insoluble. On mêle ensemble les décoctions, on les concentre par l'évaporation, et par la filtration on les sépare des matières qui se sont déposées ; ces matières, en grande partie composées de carbonate calcique et d'un nouveau dépôt extractif, sont faiblement sursaturées par de l'acide chlorhydrique. On sépare ensuite l'acide santonique ; mais il exige vingt-quatre heures pour se déposer complétement. L'eau mère acide ainsi séparée renferme encore un peu d'acide santonique, dissous dans de l'acide chlorhydrique libre : on peut le précipiter en saturant l'acide chlorhydrique par des fragments de marbre.

L'acide santonique, ainsi précipité, on le lave avec de l'alcool faible et froid, on l'exprime, et on le redissout dans de l'alcool bouillant ; puis on traite la solution par du charbon animal, et on la filtre bouillante : l'acide cristallise presque incolore, par le refroidissement de la liqueur.

L'alcool de lavage, ainsi que l'alcool qui a servi à la cristallisation, contiennent encore une petite quantité d'acide santonique. On chasse l'alcool par la distillation, on dissout le résidu à chaud dans de la potasse caustique, on étend la solution avec 6 à 8 fois son volume d'eau froide, et on la mêle, jusqu'à réaction acide, avec de l'acide acétique : la matière résineuse se précipite aussitôt, et la liqueur filtrée donne, après une légère évaporation, une partie d'acide santonique, qu'il faut de nouveau faire cristalliser dans l'alcool. Dans le commerce de droguerie, cet acide existe préparé en grand, sous le nom de *santonine*. *Peretti* a fait voir que ce corps est toujours souillé de potasse, et il le considère, sans cependant en avoir fait l'analyse quantitative, comme du bisantonate potassique.

L'acide santonique possède les propriétés suivantes : il cristallise en prismes aplatis, à six pans, tronqués obliquement aux deux bouts ; il cristallise aussi en longues lames, en tables rectangulaires, en rayons partant rectangulairement de la ligne moyenne. Il est incolore, insipide et inodore. Mâché pendant quelque temps,

il produit une saveur un peu amère. Il réfracte très-fortement la lumière, en se colorant en jaune en peu de minutes. Il ne s'altère pas dans l'obscurité. Son poids spécifique = 1,247 à + 21°. Entre + 135° et + 136°, il fond en un liquide incolore, qui devient cristallin par le refroidissement; en même temps il ne perd rien de son poids. Maintenu à quelques degrés au-dessus de + 136°, il dégage une fumée blanche, épaisse; et, chauffé avec précaution, il se sublime intact sous forme d'aiguilles; mais, chauffé plus fortement, le sublimé devient jaune, et perd son aspect cristallin; dans cet état, il fond facilement et devient coulant. Au contact de l'air, il s'allume, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il exige 4 à 5000 parties d'eau froide pour se dissoudre, tandis qu'il se dissout dans 250 parties d'eau bouillante. A + 15°, il se dissout dans 43 parties d'alcool de 0,848 densité; à + 50°, dans 12 parties, et à + 80°, dans 2,7 parties. A + 15°, il se dissout dans 280 parties d'esprit-de-vin de 0,928, et à + 84°, dans 10 parties. Il se dissout dans 75 parties d'éther froid, et dans 24 parties d'éther bouillant. Il se dissout aussi dans les huiles grasses et volatiles. La solution alcoolique rougit le papier de tournesol, quoique faiblement. La solution aqueuse de l'acide santonique est précipitée par l'acide gallotannique, et ce précipité est soluble dans l'alcool. La solution est d'une saveur très-amère. A l'état fondu, il ne se combine ni avec le soufre ni avec le phosphore. L'acide acétique dissout déjà à froid l'acide santonique, mais il en dissout une plus grande quantité à chaud; l'excédant se dépose par le refroidissement. Par l'évaporation, l'acide acétique s'en va complétement.

La composition de l'acide santonique a été déterminée par *Ettling* et *Laubenheimer*, sous la direction de *Liebig*. L'analyse a donné 72,762 centièmes de carbone, 7,478 d'hydrogène, et 19,460 d'oxygène. De là se déduit le rapport atomique suivant :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	5	73,211
Hydrogène.	6	7,297
Oxygène.	7	19,492

On n'a pas réussi à obtenir une combinaison qui permît d'évaluer exactement la capacité de saturation de l'acide. Tout ce que

l'on peut affirmer d'après les expériences entreprises à cet égard, c'est que le nombre absolu des éléments doit être plus grand que celui qui vient d'être indiqué.

Santonates. L'acide santonique est un des plus faibles acides ; cependant il donne des sels avec des bases, et il peut saturer les alcalis au point d'en faire disparaître toute réaction alcaline. Les santonates métalliques sont, jusqu'à un certain point, solubles dans l'eau ; les solutions saturées ne supportent pas l'ébullition : les bases se séparent, et se précipitent quand elles sont insolubles ; l'acide santonique cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Le *santonate potassique* s'obtient en dissolvant l'acide jusqu'à saturation dans une lessive potassique. Lorsque la liqueur a atteint un certain degré de concentration, le sel se sépare sous forme de gouttes jaunes, huileuses, qui, après le refroidissement, forment une masse blanche, incristallisable, déliquescente, et soluble dans l'alcool. On obtient le mieux ce sel, en dissolvant l'acide santonique dans un excès de carbonate potassique bouillant, évaporant la solution jusqu'à siccité, et extrayant le santonate potassique du résidu par de l'alcool anhydre. Après l'évaporation de l'alcool, le sel reste sous forme d'une masse blanche ou jaunâtre, confusément cristallisée, déliquescente, soluble dans l'alcool, ayant une réaction et une saveur alcalines. Quand on le dissout dans l'eau et qu'on l'y fait bouillir pendant quelques minutes, il se décompose en ses éléments, et par le refroidissement il se dépose de l'acide santonique cristallisé. Traitée par la potasse et de l'alcool faible, la liqueur qui contient l'acide santonique devient d'un rouge carmin ; cette coloration disparaît dès que la combinaison s'est effectuée. On peut aussi la provoquer par d'autres bases, mais non pas sans une addition d'alcool. Suivant *Peretti*, on peut obtenir un sursel potassique qui cristallise. D'après ce même chimiste, le santonate potassique donne, par la distillation sèche, de la potasse exempte de carbone.

Le *santonate sodique* s'obtient comme le sel potassique ; il cristallise en petits prismes incolores, réunis par faisceaux, et qui ne sont pas colorés en jaune par l'action de la lumière du soleil.

Le *santonate ammonique* n'existe qu'en dissolution : l'alcali s'évapore, et laisse l'acide santonique.

Santonate calcique. On l'obtient en faisant bouillir l'acide santonique avec de la chaux éteinte et de l'eau-de-vie ; puis on enlève

l'excès de chaux par de l'acide carbonique; on sépare, par le filtre, le dépôt de carbonate calcique, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée : le santonate calcique cristallise en aiguilles d'un éclat soyeux. Si l'on pousse l'évaporation trop loin, toute la masse se prend en un amas d'aiguilles. Le sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, tandis qu'il se dissout difficilement dans l'alcool concentré.

Le *santonate barytique* se prépare et se comporte de même.

Le *sel magnésique* existe en dissolution : on ne l'a pas encore obtenu à l'état isolé.

Le *sel aluminique* s'obtient, par voie de double décomposition, sous forme d'un précipité blanc qui se décompose par l'ébullition, et se dissout dans un excès de solution d'alun.

Les *sels zincique*, *ferreux* et *cuivrique* sont solubles dans une certaine quantité d'eau; cependant, préparés par voie de double décomposition, ils se déposent dans des liqueurs concentrées. Le sel zincique est incolore et cristallin; le sel ferreux est blanc, bien divisé, et passant rapidement au jaune; le sel cuivrique est floconneux et d'un bleu pâle.

Le *sel ferrique* est d'un jaune isabelle et insoluble.

Le *sel plombique* est insoluble dans l'eau froide, et un peu soluble dans l'eau bouillante. Il cristallise en aiguilles fines, d'un éclat soyeux. Il est soluble dans l'alcool, et cristallise par le refroidissement d'une solution saturée bouillante. Quand on y fait bouillir du sucre de plomb en excès, on obtient un sursel, tandis que l'acide santonique reste non dissous.

Le *sel mercureux* est blanc, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Le *sel mercurique* est si soluble, qu'il ne se sépare que dans une liqueur très-concentrée. Il se dissout facilement dans l'alcool.

Le *sel argentique* est un précipité blanc, soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Transformations de l'acide santonique. 1. *Action de la lumière du soleil.* L'acide santonique s'altère facilement à la lumière du soleil, en devenant jaune. Cette altération a lieu dans l'eau aussi bien que dans le vide, sous l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, etc. Elle consiste apparemment en une transposition des éléments. Pendant cette transposition les cristaux éclatent avec violence, et les éclats en sont projetés au loin. L'acide santonique se fendille

dans tous les sens. Le rayon violet du spectre solaire agit avec le plus d'intensité, tandis que l'action du rayon rouge est à peine sensible. La lumière ordinaire du jour n'agit que lentement. Après que l'acide santonique a éprouvé ce changement, il ne se colore plus en rouge par l'action des bases et de l'alcool, mais il jaunit, et cette couleur elle-même disparaît par la saturation. Dans cette dissolution alcoolique, il se précipite avec des propriétés positives par les acides ; l'action des bases lui rend la faculté de se transformer par la lumière. L'alcool produit aussi en partie un changement semblable, quand on y dissout l'acide santonique jaune : la couleur disparaît, et après l'évaporation et le refroidissement l'acide santonique cristallise en apparence avec ses propriétés premières. Cependant il n'est pas encore tout à fait à son état primitif ; car, traité par l'alcool et les alcalis, il se colore, non pas en rouge, mais en jaune. Il ne recouvre cette propriété qu'après avoir été combiné avec un alcali, et précipité de nouveau par des acides. Cette manière d'être mérite de fixer l'attention des chimistes.

2. *Action des corps halogènes. a.* Le *gaz chlore* ne paraît pas agir, quand on le fait arriver à froid sur de l'acide santonique sec. En dirigeant le gaz chlore sur l'acide cristallisé dans l'eau, on voit les cristaux perdre leur éclat et leur transparence, mais on ignore le changement qu'éprouve dans ce cas la composition de l'acide. Quand on fait passer le gaz chlore sur de l'acide fondu, celui-ci se colore en brun, mais il conserve sa transparence. Après le refroidissement, il est compacte, insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool et dans les alcalis avec une coloration rouge.

b. L'*iode* se sublime, lorsqu'on le projette sur de l'acide fondu; celui-ci reste alors coloré en brun, sans renfermer d'iode, et se dissout dans les alcalis en jaune. Cette solution, étendue de beaucoup d'eau, réfracte la lumière en vert perroquet, couleur qui ne tarde pas à disparaître.

3. *Action des acides.* L'acide sulfurique dissout l'acide santonique sans aucune coloration, et l'eau qu'on y ajoute aussitôt l'en sépare intact; mais si on abandonne la solution à elle-même, elle se colore peu à peu en jaune, puis en brun foncé ; l'eau y précipite alors une matière brune, qui ne se trouve plus mêlée d'acide santonique intact. En faisant bouillir la solution sulfurique et l'étendant de son volume d'eau, on obtient le même change-

ment. Il n'y a pas de changement à froid. L'*acide nitrique* n'attaque pas sensiblement l'acide santonique. L'acide dilué n'agit que comme de l'eau. L'acide nitrique de 1,35 densité dissout à chaud l'acide santonique, qui cristallise en grande partie par le refroidissement. Une ébullition prolongée détermine une décomposition : il se produit de l'acide oxalique et une substance amère, précipitable par l'eau. Les acides phosphorique et chlorhydrique n'agissent pas à froid sur l'acide santonique; mais ils le dissolvent par l'ébullition, et le transforment en une substance brune, résineuse.

4. *Action de la distillation sèche.* Le sublimé jaune, non cristallisable, que l'on obtient par la distillation sèche de l'acide santonique, mérite également de fixer l'attention. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Avec les alcalis libres, il produit une coloration rouge si intense, qu'on peut le regarder comme un des réactifs les plus sensibles pour les alcalis. Cette réaction explique pourquoi la plupart des santonates se colorent en rouge foncé, quand on les chauffe jusqu'à une certaine température. En effet, l'acide santonique se change en cette matière, qui donne avec les bases la réaction indiquée. Cette coloration peut être produite, par exemple, avec les santonates zincique et plombique, mais non avec le santonate aluminique. Ce corps jaune a beaucoup de ressemblance avec l'acide rhubarbarique, qui sera décrit plus loin.

Kohler a retiré en outre, du *semen-contra*, un acide cristallisable qui accompagne l'acide santonique dans l'extrait éthéré, d'où l'on peut l'enlever par de l'eau pure. Ce nouvel acide donne avec la potasse un sel cristallisable. Voilà tout ce que nous en savons. *Peretti* prétend que c'est de l'acide oxalique. *Trommsdorff* a trouvé que l'eau distillée sur du *semen-contra* renferme un acide volatil qui passe en même temps que l'huile volatile, et que cet acide se dissout dans l'eau. Il le satura par un alcali, évapora la liqueur jusqu'à siccité, et distilla le sel avec l'acide phosphorique concentré. L'acide, passé à la distillation, s'accorda par ses précipités avec l'acide acétique.

Acide anémonique (*Acidum anemonicum*) (1).

Ce corps fut découvert par *Heyer*, qui le retira de l'eau distillée de différentes espèces d'anémones, telles que *anemone pulsatilla*, *a. pratensis*, *a. nemorosa*, etc. Il le prit pour une huile volatile solide, et l'appela *anémonine*, nom que *Gmelin* changea ensuite en *camphre d'anémone*. Il fut examiné par *Vauquelin*, par *Schwartz*, et par *Ettling* : ils montrèrent que ce corps n'est pas volatil, et qu'il se combine, quoiqu'il ne soit pas franchement acide, avec les bases salifiables. C'est pourquoi il est plus exact de l'appeler *acide anémonique*.

Pour l'obtenir, on distille l'une de ces espèces d'anémone avec 2 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau, jusqu'à ce que 1 partie du liquide soit passée à la distillation. L'*anemone pulsatilla* est le plus ordinairement employée pour cela. Le liquide ainsi obtenu est de nouveau distillé jusqu'à ce qu'un tiers soit passé dans le récipient; puis on abandonne celui-ci dans un endroit frais et humide, par exemple, dans une cave. Au bout de quelques semaines, l'acide s'est déposé en cristaux.

La méthode de préparation indique que l'acide anémonique est un produit de décomposition formé, aux dépens de l'air, par une matière volatile qui passe avec l'eau distillée de la plante, et qu'il cristallise dans l'eau à mesure qu'il prend naissance. L'eau distillée d'anémone ne contient donc pas encore l'acide en question : il s'y trouve, à sa place, un corps très-âcre, qui produit sur la peau un effet vésicant. En agitant l'eau distillée récente avec de l'éther, on extrait un corps âcre, qui reste, après l'évaporation de l'éther, sous forme d'une huile. Cette huile, abandonnée à l'air, se solidifie, selon *Schwartz*, en acide anémonique cristallisé; et ce dernier, exposé à l'action de l'air, se change peu à peu en un corps pulvérulent, entouré d'un liquide acide.

(1) Voyez : *Sur l'anémonine*, par Loewig et Weidmann. (Annales de Poggendorff, t. XLVI, p. 45.)

Sur la composition de l'anémonine, par Fehling. (Annales de Liebig, t. XXXVIII, p. 278.)

Recherches chimiques sur l'anemone nemorosa, par J. Schwartz (Journal de Geiger, t. X, p. 188.)

(*Note du traducteur.*)

L'acide anémonique cristallise en aiguilles hexagonales ou en lamelles longues. Dans cet état, il est sans saveur; mais, fondu, il a, dit-on, une saveur âcre, et produit sur la langue une tache qui reste insensible pendant plusieurs jours. Il est inodore; mais, chauffé sur une lame de platine, il se réduit en vapeurs âcres, qui excitent la toux et le larmoiement. On a dit que, chauffé avec précaution, il pourrait être distillé sous forme d'une huile qui se prend ensuite en cristaux, tout en laissant du charbon. Suivant *Ettling*, il supporte + 150°; mais, au delà de cette température, il donne de l'eau et des vapeurs piquantes, qui laissent un résidu jaune, solide; ce dernier ne se décompose qu'au-dessus de + 300°, en laissant un résidu charbonneux.

L'acide anémonique est insoluble dans l'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau bouillante; la partie dissoute cristallise par le refroidissement. Il se dissout peu dans l'alcool froid, tandis qu'il est très-soluble dans l'alcool bouillant. Il est peu soluble dans l'éther, même bouillant. Aucune de ces solutions ne rougit le papier de tournesol.

D'après les analyses qu'*Ettling* a faites tant de l'acide cristallisé que du sel plombique, l'acide anémonique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	15	62,541
Hydrogène.....	12	4,156
Oxygène.....	6	33,303

Poids atomique : 1801,68. On ignore encore s'il n'y a pas 1 atome d'eau de combinaison dans l'acide aussi bien que dans le sel plombique.

Les *anémonates* ont été peu étudiés. Suivant *Ettling*, l'acide anémonique se dissout facilement dans les alcalis, qui se neutralisent par là en prenant une couleur jaune. Après l'évaporation, il reste une masse gommeuse, jaune, contenant l'acide intact. Le seul sel jusqu'à présent bien examiné est l'*anémonate plombique*, qui s'obtient, selon *Ettling*, en faisant bouillir l'acide avec de l'oxyde plombique et de l'eau, et filtrant la solution bouillante. Par le refroidissement, il se dépose en cristaux mêlés d'acide anémonique que l'on enlève par l'alcool chaud, qui ne dissout pas le sel. Quand on mêle la solution bouillante avec de l'alcool,

dans l'intention de s'emparer ainsi de l'acide libre, on obtient un dépôt de soussel $= 2\,\dot{P}b + C^{15}H^{12}O^{6}$, parce que l'alcool enlève aussi la moitié de l'acide de l'anémonate plombique.

L'*anémonate argentique* s'obtient en faisant bouillir l'acide avec du carbonate argentique et de l'eau. Le sel cristallise dans la solution filtrée bouillante.

Transformations de l'acide anémonique. 1. *Action de l'eau.* Pendant la formation de l'acide anémonique, il se produit, sans doute par l'action prolongée de l'eau, un corps blanc, pulvérulent, qui se dépose en même temps que l'acide, et qui reste non dissous après avoir enlevé l'acide par l'alcool. Ce corps fut d'abord remarqué par *Schwartz.* Il n'est guère soluble dans l'eau, et il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est volumineux, léger, inodore, insipide, et se compose, d'après *Ettling*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	15	58,865
Hydrogène.....	14	4,560
Oxygène.....	7	36,575

Ce corps provient donc de ce que 1 atome d'acide anémonique absorbe les éléments de 1 atome d'eau. *Ettling* laisse le choix libre entre le résultat indiqué et la formule $C^{30}H^{26}O^{14}$. Dans ce dernier cas; le produit résulterait de ce que 2 atomes d'acide anémonique absorbent 1 atome d'eau et 1 atome d'oxygène de l'air.

Suivant *Schwartz*, ce corps jaunit par les alcalis, et s'y combine en formant un produit soluble et un autre insoluble dans l'eau; les deux produits sont jaunes. La solution donne avec les acides un précipité de flocons jaunes, qui retiennent opiniâtrément de l'alcali. Abandonnée à l'air, la solution alcaline devient brune; le changement a lieu immédiatement par l'ébullition.

Le corps blanc ne se dissout pas dans les acides étendus. L'acide sulfurique concentré le noircit; l'acide nitrique le rend jaune et visqueux.

2. *Action des alcalis.* Le composé jaune qui se forme lorsque l'acide anémonique se combine avec les hydrates potassique ou barytique, renferme, selon *Loewig*, l'acide intact. En dissolvant l'acide dans l'hydrate barytique, on obtient une solution jaune;

après en avoir précipité toute la baryte par l'acide sulfurique, il reste dans la liqueur un acide jaune, que *Loewig* appelle :

Acide anémoninique. Le moyen le plus sûr de l'obtenir consiste à débarrasser la liqueur d'un excès de baryte par l'acide carbonique, à la traiter par l'acétate plombique, à laver le précipité ainsi obtenu, et à le décomposer dans l'eau par le sulfide hydrique; on évapore ensuite la solution à une douce chaleur, jusqu'à siccité. L'acide reste sous forme d'une masse brunâtre, transparente, fendillée, cassante, et sans aucun indice de cristallisation. On peut le réduire facilement en une poudre jaune, qui absorbe l'humidité de l'air, fond à + 100°, se dissout facilement dans l'eau, et chasse avec effervescence l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il est très-peu soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. D'après l'analyse du sel plombique faite par *Ettling*, l'acide anémoninique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	9	60,043
Hydrogène.....	8	4,433
Oxygène.....	4	35,524

Poids atomique : 1126,0. Cet acide provient de ce que l'acide anémonique perd 6 atomes de carbone et 3 atomes d'eau; cette absorption paraît s'opérer, non pas sous forme d'eau et d'acide carbone, mais par la production d'un autre corps non examiné.

Par suite de ses expériences, *Loewig* supposa que l'acide anémonique se change en acide anémoninique, sans qu'il se produise aucun autre corps. Mais *Ettling* trouva que le précipité obtenu, après avoir enlevé l'excès de baryte par de l'acide carbonique, est jaune, et que le carbonate barytique est mélangé d'un produit jaune. Après avoir dissous ce précipité jaune dans de l'acide acétique, et enlevé la baryte complétement par l'acide sulfurique, la liqueur reste jaune, et donne, par l'évaporation, des cristaux de même couleur, qui, exactement saturés par l'ammoniaque, ne précipitent ni les sels plombiques ni les sels argentiques. Il est donc évident que l'acide anémonique détermine, pendant sa métamorphose, la formation de deux autres corps.

Acide picrotoxique (*Acidum picrotoxicum*) (1).

Cet acide fut découvert par *Boullay* dans les graines du Levant, fruits du *menispermum cocculus*. Ne s'apercevant pas de ses propriétés électro-négatives, il l'appela *picrotoxine*, à cause de son amertume et de ses propriétés vénéneuses (de πικρός, amer, et τοξικόν, poison). Après la découverte des bases végétales, *Boullay* se crut autorisé à regarder la picrotoxine comme une de ces bases, parce qu'il disait avoir obtenu des sels cristallins par sa combinaison avec les acides. Mais plus tard, *Casaseca*, *Pelletier* et *Couerbe* montrèrent que la picrotoxine se dissout en effet dans l'eau acidulée, mais que le corps qui cristallise après l'évaporation du liquide acidulé n'est que de la picrotoxine pure. Ces derniers chimistes firent voir que celle-ci appartient à la classe des acides faibles, et ils proposèrent de lui donner le nom d'*acide cocculique*.

Boullay obtint l'acide picrotoxique comme il suit. Après avoir débarrassé de leurs coques les baies de la coque du Levant, on les broie, on les fait décoctionner avec de l'eau, tant que celle-ci en dissout quelque chose; après quoi on évapore la décoction jusqu'à consistance d'extrait. On épuise ce dernier par de l'alcool de 0,827, on filtre la dissolution alcoolique, et on la laisse pendant quelques jours à un endroit frais; il se dépose alors, sur les parois du vase, des gouttes d'une graisse particulière, solide, cristalline.

(1) Voyez : *Nouveau principe immédiat cristallisé, auquel la coque du Levant doit ses propriétés vénéneuses*, par J. Boullay. (Annales de chimie, t. XXX, p. 209.)

Dissertation sur l'histoire naturelle et chimique de la coque du Levant, etc., par Boullay. (Journal de pharmacie, t. V, p. 1; *ibid.*, t. XI. p. 505.)

Recherches sur la picrotoxine, par Nees d'Esenbeck jeune. (Répertoire de pharmacie, t. XXIV, p. 55.) En allemand.

Sur la préparation de la picrotoxine, par Marder. (Archives de Brandes, t. XVI, p. 264.)

Substances nouvelles trouvées dans la coque du Levant, par Quesneville fils. (Journal de chimie médicale, t. VI, p. 623.)

Essai chimique sur la coque du Levant, par E. Casaseca. (Annales de chimie et de physique, t. XXX, p. 307; Journal de pharmacie, t. XII, p. 272.)

Sur les principes de la coque du Levant, par Meissner. (Annales de Berlin, t. XXVIII, p. 132.) En allemand.

Nouvelle analyse de la coque du Levant, par Pelletier et Couerbe. (Annales de chimie et de physique, t. LIV, p. 178.)

(*Note du traducteur.*)

On décante la liqueur claire, et on distille l'alcool; on délaye le résidu extractiforme dans une petite quantité d'eau, on le mêle bien avec $\frac{1}{6}$ de son poids de magnésie calcinée, et on dessèche la masse. L'extrait contient beaucoup d'acide libre, et une portion encore plus grande de la graisse susmentionnée; ces deux corps s'unissent à la magnésie, et deviennent insolubles. On fait bouillir la masse avec de l'alcool à 0,87, tant que ce menstrue dissout quelque chose; on décante la dissolution, et on la mêle avec du charbon animal, qui la décolore presque totalement. En filtrant la liqueur et l'évaporant, l'acide picrotoxique cristallise en groupes composés de petits prismes quadrilatères, incolores, transparents et brillants.

Wittstock exprime l'huile grasse des graines débarrassées de leur enveloppe, épuise la masse restante par l'alcool, distille celui-ci, et fait bouillir le résidu avec beaucoup d'eau. L'huile qui se sépare est enlevée par décantation, et on laisse l'acide picrotoxique cristalliser dans un endroit chaud; on enlève la petite quantité d'huile qui nage à la surface du liquide, on filtre celui-ci tout bouillant, et on le met cristalliser dans un endroit chaud. Pour obtenir des cristaux purs et blancs, on les redissout dans l'eau contenant de l'alcool, et on fait cristalliser la picrotoxine. On obtient par ce moyen une quantité d'acide picrotoxique qui équivaut à peu près à $\frac{1}{64}$ des graines employées.

Pelletier et *Couerbe* préparèrent avec les graines pilées un extrait alcoolique, d'où ils retirèrent l'acide picrotoxique à l'aide de l'eau bouillante : on déverse le liquide saturé, et on le traite par quelques gouttes d'un acide; l'acide picrotoxique cristallise par refroidissement. En employant la méthode de *Wittstock*, on paraît perdre une partie de l'acide picrotoxique de la solution alcaline; et, par le procédé de *Pelletier* et *Couerbe*, une partie de l'acide reste dans les graines.

L'acide picrotoxique a les propriétés suivantes : il cristallise, soit en aiguilles courtes, soit en fibres capillaires, soit en masses mamelonnées, formées d'un tissu d'aiguilles fines. Il est sans odeur : sa saveur est d'une amertume insupportable; sa réaction n'est ni acide ni alcaline, et il se décompose par la distillation sèche, sans donner de produits ammoniacaux. A + 14°, il exige 150 pour cent d'eau pour se dissoudre; il se dissout dans 25 pour cent d'eau bouillante. L'alcool de 0,800 dissout par l'ébullition un tiers

de son poids; l'éther exempt d'alcool en dissout deux cinquièmes de son poids. Il ne se dissout pas dans les huiles grasses ni volatiles. Il se dissout dans les acides étendus en plus grande quantité que dans l'eau pure, et il cristallise, à l'état de liberté, par le refroidissement. L'acide acétique le dissout abondamment.

La composition de l'acide picrotoxique a été déterminée par les analyses de *Pelletier*, de *Couerbe*, d'*Oppermann*, et enfin de *Regnault*. En voici le résultat :

	P. et C.	O.	R.
Carbone.....	60,91	61,434	60,47
Hydrogène...	6,00	6,110	5,83
Oxygène.....	33,09	32,456	33,70

Pelletier et *Couerbe* établirent la formule $C^{12}H^{14}O^{5}$, d'après l'analyse du sel plombique, où ils trouvèrent 52 centièmes d'oxyde plombique. *Oppermann* lui assigna la formule $C^{10}H^{10}O^{4}$, mais sans le contrôle d'aucun picrotoxate. Comme l'analyse de *Regnault* confirme celle de *Pelletier*, on peut, en attendant, adopter le résultat obtenu par ces chimistes comme certain. D'après cela, la composition calculée de l'acide est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	60,549
Hydrogène.....	14	5,867
Oxygène.....	5	33,584

Poids atomique : = 1488,8. La combinaison $\dot{P}b + C^{12}H^{14}O^{5}$ renferme, d'après le calcul, 51,633 pour cent d'oxyde plombique.

L'acide picrotoxique est un acide extrêmement faible, et ses propriétés sont analogues à celles de l'acide anémonique. Il est impuissant à expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il se combine cependant avec les alcalis à l'état d'hydrate, et il peut être séparé intact par d'autres acides. Mais ces composés ne sont pas neutres, et, soumis à l'action de la chaleur, ils se colorent en jaune : l'acide picrotoxique se trouve alors changé en un autre acide jaune, soluble dans l'eau, que l'on n'a pas encore examiné. L'acide picrotoxique forme, avec les terres alcalines, des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau. En ajoutant un peu

d'hydrate calcique à une solution d'acide picrotoxique saturée bouillante, on voit le sel calcique cristalliser, par le refroidissement, en grains ou lamelles. Si l'acide, préparé avec les coques du Levant, offre cet aspect granuleux, c'est un indice qu'il se trouve mêlé à du sel calcique; la chaux provient des coques du Levant, ou du charbon animal qui avait été employé pour les purifier.

Avec l'oxyde plombique, l'acide picrotoxique donne un sel soluble dans l'eau; on l'obtient en faisant bouillir ensemble l'oxyde et l'acide dans une cornue; on filtre la liqueur à l'abri du contact de l'air, et on l'évapore dans le vide jusqu'à siccité. Le sel est incristallisable : il forme une masse amorphe, très-soluble dans l'eau; en dissolution, l'acide carbonique précipite tant l'oxyde plombique que l'acide picrotoxique. — Il donne avec les alcaloïdes des sels cristallisables, dont la base est précipitée par un alcali.

Les *transformations de l'acide picrotoxique* sont peu connues. L'acide sulfurique concentré dissout l'acide picrotoxique en jaune de safran, qui passe successivement au jaune rougeâtre. Par la chaleur, il se produit un corps gommeux. L'acide nitrique le change en acide oxalique. Les alcalis caustiques étendus le transforment, à chaud, en un acide jaune, soluble dans l'eau. Par la concentration et une ébullition prolongée au contact de l'air, il se change en un acide humoïde qui est précipité par les acides plus forts, sous forme d'une poudre brune.

Pelletier et *Couerbe* mentionnent encore un autre acide qu'ils ont retiré des enveloppes des graines du Levant, après les avoir épuisées d'abord par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique bouillant, et enfin par l'éther; l'alcool le dissout en brun, et le laisse après son évaporation. C'est un acide humoïde qui se gonfle dans l'eau sans s'y dissoudre, et il se combine avec la potasse pour former un sel soluble, qui est précipité par les acides sous forme d'une poudre brune. Il a beaucoup d'analogie avec l'acide humique, dans lequel l'acide picrotoxique se convertit par l'ébullition avec l'hydrate potassique. *Pelletier* et *Couerbe* l'appellent *acide hypopicrotoxique*, nom qu'il conviendrait mieux de changer en celui d'*acide apopicrotoxique*. Ils analysèrent cet acide, et le trouvèrent composé d'après la formule $C^{22} H^{26} O^{5}$. Mais ces nombres, bien que d'accord avec l'expérience, n'ont été contrôlés par l'analyse d'aucune combinaison de l'acide avec une base.

L'acide picrotoxique est vénéneux. Pris à l'intérieur, il cause des vertiges et des convulsions; à plus forte dose, il détermine la mort. C'est à la présence de l'acide picrotoxique que les coques du Levant doivent leur propriété de tuer les poux et d'étourdir les poissons, que l'on peut alors prendre avec la main.

Acide rhéique (*Acidum rheïcum*) (1).

Le corps jaune qui existe dans la racine de rhubarbe, et qui rougit les alcalis, était déjà connu des anciens chimistes. Mais ce ne fut qu'en 1844 que *Dœpping* et *Schlossberger* trouvèrent que la propriété d'être jaune à l'état libre, et de former avec les bases des combinaisons rouges, appartient au moins à trois principes différents de la rhubarbe, dont deux sont des résines, tandis que le troisième seulement est un acide particulier. *Brandes* avait déjà remarqué que le jaune de rhubarbe possède les propriétés d'un acide qu'il appelle *acide rhubarbarique;* mais il ne réussit pas à le séparer des résines. *Dulk*, qui s'occupa plus tard des mêmes recherches, ne trouva pas le jaune de rhubarbe assez électro-négatif pour le considérer comme un acide; il l'appela *rhéine*. A la même époque, *Herberger* avait extrait du *parmelia parietina* (2) deux matières particulières, qu'il appela, l'une, *jaune de parmelia*, et l'autre, *rouge de parmelia;* cette dernière n'est probablement autre chose qu'une combinaison de la première avec une base. *Rochleder*

(1) Voyez: *Examen chimique de différentes sortes de rhubarbe*, par E. Herberger. (Répertoire de pharmacie, t. XXXVIII, p. 183.) En allemand.

Documents pour servir à la connaissance de la racine de rhubarbe, par R. Brandes. (Nouvelles archives de Brandes, t. VI, p. 11.) En allemand.

Sur un principe particulier de la rhubarbe, par Dulk. (Nouvelles archives de Brandes, t. XXVII, p. 26.) En allemand.

Sur la composition de l'acide rhubarbarique, par R. Brandes et C. Leber. (Nouvelles archives de Brandes, t. XVII, p. 42.) En allemand.

Analyse chimique de la racine de rhubarbe, par J. Schlossberger et Dœpping. (Annales de Liebig, t. L, p. 196.)

Examen de quelques espèces de lichen, par Rochleder et Heldt. (Annales de Liebig, t. XLVIII, p. 1-18.)

(*Note du traducteur.*)

(2) Le *parmelia parietina*, L. (*imbricaria parietina*, de Candolle), est un des lichens les plus communs. Il étale partout ses rosettes crépues, orbiculaires, d'un beau jaune, sur les troncs d'arbres, sur les murs, etc.

(*Note du traducteur.*)

et *Heldt* montrèrent ensuite que le corps jaune du *parmelia parietina* est un acide qu'ils appelèrent *acide chrysophanique* (de χρυσός, or, et φαίνομαι, j'apparais), à cause de l'éclat doré de ses cristaux. Bientôt après, *Dœpping* et *Schlossberger* firent voir que l'acide chrysophanique et l'acide jaune de la rhubarbe sont identiques. On doit préférer l'ancien nom d'acide *rhubarbarique*, parce qu'il rappelle la matière d'où on l'a primitivement extrait.

Rochleder et *Heldt* prescrivent la méthode suivante pour le préparer: On verse sur le *parmelia parietina* desséché de l'alcool hydraté, mêlé d'ammoniaque caustique, et on l'y laisse séjourner quelque temps au contact de la température ordinaire de l'air. A la place de l'ammoniaque caustique, on peut aussi se servir d'un peu de potasse ou de soude caustique. On filtre la solution à travers une toile, et on sature l'alcali par l'acide acétique : l'acide rhubarbarique se précipite en flocons jaunes que l'on lave bien à l'eau. On le redissout ensuite dans l'alcool mêlé d'eau et d'alcali, et on le précipite de nouveau par l'acide acétique : il reste une matière résineuse dans la liqueur. On lave le précipité bien à l'eau, on le dessèche à + 100°, et on le dissout dans de l'alcool anhydre chaud : il y cristallise par un refroidissement lent.

Pour le retirer de la racine de rhubarbe, on épuise celle-ci, réduite en petits fragments, dans un appareil d'extraction, par de l'alcool de 0,60 à 0,80 d'alcool, et on évapore la solution ainsi obtenue jusqu'à consistance d'un extrait bien sec. On dissout cet extrait dans la moindre quantité possible d'alcool de 0,80, et on mêle la solution limpide avec de l'éther jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. Le précipité se compose de deux résines ; il reste dans l'éther l'acide rhubarbarique et une troisième résine jaune. On chasse la plus grande partie de l'éther par la distillation, puis on abandonne la solution à l'évaporation spontanée dans un vase incomplétement fermé : l'acide rhubarbarique cristallise en grains qui font de la liqueur une sorte de bouillie. On fait égoutter la partie liquide, et on lave les grains cristallins avec de l'éther, qui ne dissout que des traces de l'acide. Enfin, on le purifie par des cristallisations répétées dans de l'alcool.

L'acide rhubarbarique cristallise en groupes stellaires d'aiguilles douées d'un éclat d'or métallique. Desséché à + 100°, il forme un tissu entrelacé d'aiguilles dorées. Il est sans odeur, sans saveur, et rougit le papier humide de tournesol. Chauffé dans un vase dis-

tillatoire, il se sublime en partie intacte, et en partie il se décompose en laissant un résidu charbonneux. Il se dissout en jaune dans l'alcool et dans l'éther, plus à chaud qu'à froid. Il ne se dissout pas dans l'acide acétique.

Rochleder et *Heldt* ont analysé l'acide du *parmelia parietina*; *Dœpping* et *Schlossberger*, celui de la racine de rhubarbe, et ils sont tous arrivés à des résultats parfaitement concordants.

Desséché à + 100°, l'acide rhubarbarique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	10	68,222
Hydrogène.	8	4,533
Oxygène..	3	27,245

Poids atomique, = 1100,04. On ignore si c'est un acide hydraté ou anhydre. Dans une expérience, on obtint une combinaison plombique qui se rapprocha beaucoup du poids atomique indiqué ; d'après une autre expérience, l'analyse du sel plombique s'accorda avec le poids atomique établi de l'acide, déduction faite de 1 atome d'eau. Dans le premier cas, le sel plombique donne 56,73 d'oxyde plombique, et dans le dernier, 59,32. La question reste donc encore indécise.

Les *rhubarbarates* sont encore peu étudiés. L'acide rhubarbarique est si faible, qu'il est précipité de ses combinaisons avec les bases par l'acide carbonique. Les rhubarbarates purs ont une très-belle couleur rouge. Ils jaunissent à l'air en absorbant l'acide carbonique et déposant l'acide rhubarbarique. La potasse dissout cet acide avec une belle couleur rouge foncé, qui possède une grande puissance tinctoriale: il suffit d'une très-petite quantité pour colorer en rouge intense un grand volume d'eau. Le sel potassique, évaporé jusqu'à siccité, donne un résidu violet, qui est bleu si toute l'eau a été éliminée : par une addition d'eau, il reprend sa couleur rouge. Les rhubarbarates alcalins sont solubles dans l'alcool. L'acide rhubarbarique devient rouge et floconneux par l'eau de baryte; le composé absorbe l'acide carbonique de l'air, en devenant jaune. En versant goutte à goutte une solution de sous-acétate plombique dans une solution alcoolique de l'acide, il se précipite un sel plombique jaune pâle ou presque blanc, qui disparaît par une addition d'eau bouillante : il se produit un préci-

pité gélatineux d'un rouge carmin magnifique, qui se raccornit beaucoup par le lavage et la dessiccation dans le vide. Exposé à l'air humide, il jaunit promptement, pendant que l'oxyde plombique absorbe de l'acide carbonique.

Les *transformations de l'acide rhubarbarique* sont encore peu connues. En général, cet acide est très-stable, et il résiste fortement à l'influence des réactifs destructeurs. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une belle couleur rouge ; l'eau l'en sépare intact, et lui rend sa couleur jaune. Par une chaleur convenable, on peut, à l'aide de l'acide sulfurique concentré, carboniser les substances étrangères qui s'y trouvent mêlées, et retirer l'acide rhubarbarique en épuisant la matière lavée et desséchée par l'éther. Mais cette méthode de préparation n'est pas économique.

L'acide rhubarbarique peut être longtemps bouilli avec de l'acide nitrique étendu, sans qu'il s'altère. L'acide nitrique concentré le change en un corps rouge, qui se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur violette magnifique, qui ne s'altère pas quand on sature l'ammoniaque par l'acide acétique. Ce corps rouge renferme du nitrogène, et développe de l'ammoniaque quand on le fait bouillir avec une lessive potassique : il se forme par là une matière violette insoluble dans la liqueur. Une ébullition prolongée de l'alcali en excès ne paraît pas attaquer l'acide rhubarbarique.

ACIDE USNÉIQUE (*Acidum usneïcum*) (1).

Cet acide fut découvert par *Knop*. Il existe dans plusieurs espèces d'*usnea*, ce qui lui a valu son nom. *Knop* employa, pour l'obtenir, l'*usnea florida*, *usnea plicata* et *usnea hirta* (2). On le

(1) Voyez : *Examen chimico-physiologique des lichens*, par W. Knop. (Annales de Liebig, t. XLIX, p. 103.

(*Note du traducteur.*)

(2) Les usnées sont des lichens qui se développent sur les troncs et les branches de vieux arbres. L'*usnea florida*, Hoffm. (*lichen floridus*, Lin.), se reconnaît à ses rameaux peu nombreux, divergents, garnis de fibrilles, et terminés par de larges scutelles, bordées de longs cils rayonnants. Ce lichen est commun sur les vieux chênes. L'*usnea plicata*, Ach. (*lichen plicatus*, L.), a une longue tige sarmenteuse, blanchâtre, et des rameaux lâches, entrelacés, garnis de fibrilles capillaires. Ce lichen ressemble, du reste, au précédent. L'*usnea hirta*, Ach. (*lichen hirtus*, Lin.), n'en diffère que par sa couleur jaunâtre.

(*Note du traducteur.*)

rencontre aussi dans le *lecanora ventosa*, *lecanora cruenta*, *parmelia sarmentosa*, *alectoria sarmentosa* et *evernia sarmentosa*.

On coupe ces lichens en petits morceaux, et on les fait, pendant plusieurs jours, macérer avec de l'éther froid, jusqu'à ce que celui-ci n'enlève plus rien. On distille la solution jusqu'à un faible résidu, et on le mêle encore chaud avec de l'alcool chauffé : par le refroidissement du mélange, l'acide se dépose en petits cristaux très-déliés, que l'on lave avec de l'alcool chaud pour les purifier.

L'acide usnéique forme des cristaux prismatiques, jaunes de soufre, transparents. Il est sans saveur, sans odeur, et facile à réduire en poudre d'un blanc pâle. A + 200°, il fond en un liquide jaune de soufre, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A quelques degrés au-dessus, il commence à se sublimer sous forme de lamelles ou de prismes assez gros. Cependant une partie de l'acide se décompose avec dégagement d'une vapeur inflammable qui a une odeur particulière, excite la toux et irrite les voies respiratoires : il reste un charbon brillant, peu combustible. L'acide usnéique est insoluble dans l'eau, qu'il repousse comme le ferait la poudre de résine. Il est très-peu soluble dans l'alcool tant froid que chaud, de sorte qu'on peut le laver sans beaucoup de perte avec de l'alcool chaud. Il se dissout aussi dans les huiles grasses et volatiles, et cristallise, par refroidissement, dans une solution saturée à chaud. En dissolution dans un alcali, il est précipité en blanc sale par les acides. On a quelque raison de croire que dans cet état il est combiné avec de l'eau ; car, chauffé doucement ou cristallisé dans de l'éther bouillant, il redevient jaune.

D'après l'analyse que *Knop* a faite de l'acide cristallisé jaune et des usnéates, cet acide est anhydre, et composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	38	63,908
Hydrogène.	34	4,749
Oxygène..	14	31,343

Poids atomique, = 4466,72. *Knop* suppose que le sel qu'il a analysé est du bi-usnéate, et que l'acide a pour la formule : $C^{19} H^{16} O^{7}$. Cependant ce résultat ne s'accorde pas avec les ana-

lyses. Dans les sels formés de 1 atome de base et de 2 atomes d'acide, il y a d'ordinaire 1 atome d'eau combiné à l'un des atomes de l'acide ; ce qui ne pourrait être, si les atomes de l'oxygène formaient un nombre rond.

Usnéates. L'acide usnéique est très-faible ; cependant il expulse l'acide carbonique des alcalis à la température de l'ébullition, et les usnéates ne sont pas précipités par l'acide carbonique. La plupart des autres acides le précipitent, mais il retient avec opiniâtreté quelques traces de la base. Le précipité d'acide usnéique, obtenu en traitant une solution d'usnéate potassique par de l'acide chlorhydrique bouillant, laisse, après sa combustion, souvent 2 à 3 pour cent de potasse. En précipitant par de l'acide chlorhydrique une solution chaude d'usnéate, on obtient l'acide exempt de base. Les usnéates à bases non colorées sont incolores. Ils renferment de l'eau de cristallisation, et se dissolvent dans l'alcool concentré ; à l'état hydraté, ils ne se dissolvent que dans de l'alcool faible. La plupart des usnéates terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau, et se précipitent par voie de double décomposition ; mais ils s'y dissolvent, sans doute sous forme de sels doubles, par l'addition d'un excès d'usnéate potassique. La plupart des usnéates se dissolvent aussi dans l'alcool.

L'*usnéate potassique* s'obtient en dissolvant l'acide dans une lessive bouillante de carbonate potassique : il faut employer, pour cela, un peu moins d'alcali que l'acide ne peut saturer. Le sel cristallise, par le refroidissement, en écailles cristallines. Mais, dans ce cas, l'acide ne doit pas être mêlé de matière résineuse, car celle-ci se dissout dans la potasse et entrave la cristallisation. L'usnéate potassique est peu soluble dans l'eau froide, et il est très-soluble dans l'eau bouillante, où il cristallise par le refroidissement. L'alcool en dissout une plus grande quantité que l'eau : le sel s'y dépose en cristaux plus gros. Il contient de l'eau de cristallisation, qui s'en va par la chaleur. La solution aqueuse mousse comme l'eau de savon ; étendue tout à coup de beaucoup d'eau, elle se trouble, et laisse déposer un sursel sous forme de flocons jaunes.

L'*usnéate sodique* s'obtient comme le sel potassique, et il cristallise dans l'eau mère alcaline sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, d'un éclat soyeux. Il est plus soluble dans l'eau, et la solution mousse comme celle du sel potassique. Quand on fait

bouillir la solution, il se sépare un sursel jaune, qui absorbe promptement l'oxygène de l'air et se décompose. Il se dissout dans l'alcool.

L'*usnéate ammonique* s'obtient en traitant l'acide usnéique par de l'alcool, et y faisant arriver du gaz ammoniac jusqu'à ce que l'acide soit dissous. Par l'évaporation spontanée, le sel cristallise en aiguilles. Il se dissout difficilement dans l'eau ; par l'ébullition, il se dépose un sursel en flocons blanc jaunâtre qui, par la voie humide, retiennent opiniâtrément toute l'ammoniaque, qui s'en va facilement quand on chauffe le sel sec à une douce chaleur. En chauffant l'acide usnéique dans une solution de carbonate ammonique, on obtient également le sel neutre, mais celui-ci reste non dissous dans l'eau mère alcaline. On peut le dissoudre ensuite dans l'alcool, et l'y faire cristalliser.

L'*usnéate barytique* se précipite quand on mêle ensemble de l'usnéate potassique et du chlorure barytique. En chauffant le mélange, le précipité devient cristallin. Dissous dans de l'alcool concentré, il cristallise, par l'évaporation, en petits cristaux d'un blanc jaunâtre, anhydres, qui ne se dissolvent que dans l'alcool étendu d'eau. En général, tous les usnéates terreux et métalliques, obtenus à l'état floconneux par voie de double décomposition, deviennent cristallins quand on chauffe le mélange. Quand on ajoute le sel terreux ou métallique en excès, et qu'on chauffe le mélange, le précipité se redissout, et se sépare, par le refroidissement, sous forme de flocons.

L'*usnéate plombique* est un précipité blanc, l'*usnéate cuivrique* un précipité vert pré, et l'*usnéate argentique* un précipité blanc ; mais ce dernier ne tarde pas à noircir et à se décomposer.

Transformations de l'acide usnéique. Le chlore paraît avoir peu d'action sur l'acide usnéique. L'*acide sulfurique* froid dissout l'acide usnéique en jaune, et l'eau l'en précipite intact sous forme de flocons d'un blanc jaunâtre. Ces flocons se tassent par la chaleur, et deviennent jaunes. Quand on chauffe cette solution dans l'acide sulfurique, les acides se détruisent réciproquement. L'acide chlorhydrique bouillant n'attaque pas l'acide usnéique. L'acide nitrique étendu ne l'attaque pas davantage ; mais l'*acide nitrique concentré* le convertit en une résine jaune brunâtre, d'une odeur particulière.

L'*alcali caustique concentré* en excès donne, quand on y dissout l'acide à chaud, un liquide qui devient rouge cramoisi à la surface, couleur qui ne tarde pas à envahir peu à peu tout le liquide en prenant une teinte foncée. L'acide se change ainsi en un corps d'un beau rouge, qui, sous le nom de *rouge de lichen*, appartient à une classe particulière de matières colorantes. En sursaturant la liqueur rouge faiblement par de l'acide acétique, ce corps se précipite en flocons jaunes d'or, qui se dissolvent dans l'alcool avec une couleur jaune, et restent, après l'évaporation de l'alcool, sous forme d'une poudre jaune.

Ce produit de transformation est un acide particulier, voisin de l'acide rhubarbarique. *Knop* l'a appelé

Acide usnéinique. C'est un acide hydraté, qui fond à une douce chaleur, en perdant de l'eau et devenant rouge cramoisi. Il se dissout avec cette belle couleur dans l'acide sulfurique concentré; l'eau l'en précipite sous forme de flocons jaunes. Dissous, avant sa fusion, dans l'acide sulfurique, il se décompose, et donne une solution olive. Les alcalis étendus le dissolvent en rouge carmin, couleur non altérable par le sulfide hydrique, ce qui la distingue de toutes les autres matières colorantes rouges provenant de l'action des alcalis sur les lichens.

Pour obtenir les usnéates alcalins ainsi colorés, l'acide usnéique doit être parfaitement exempt de toute résine, c'est-à-dire qu'il doit avoir été lavé longtemps avec de l'alcool chaud. Par la présence de la résine, la combinaison devient brun olive. L'hydrate sodique agit plus promptement que la potasse et l'ammoniaque, pour transformer l'acide usnéique en acide usnéinique; une partie de l'acide usnéique reste inaltérée, après qu'une autre partie a déjà commencé à s'altérer plus profondément aux dépens de l'air.

Quand on laisse l'acide usnéinique uni à de l'alcali caustique en excès, longtemps exposé à l'air, on voit qu'il s'altère : la liqueur devient d'un rouge plus foncé, brune, et les acides y précipitent une masse goudronneuse, qui est noire et visqueuse après la dessiccation.

L'acide usnéinique existe tout formé dans plusieurs espèces de lichens. *Knop* l'en retire, en traitant le *cladonia digitata*, *C. macilenta* et *C. bellidiflora*, par l'ammoniaque. Sa composition et ses autres propriétés, ainsi que ses sels, n'ont pas été examinés.

Acide porrique (*Acidum porreicum*) (1).

Depuis quelque temps on rencontre dans le commerce une matière colorante jaune, apportée de l'Inde orientale; en France on la connaît sous le nom de *jaune indien*, et en Angleterre, sous celui de *purree*, qui, en indien, signifie urine de chameau. On ne connaît pas exactement l'origine de cette matière colorante. Le nom de purrée et une tradition sur son origine semblent montrer que cette substance dérive de l'urine des chameaux, quoique ses propriétés témoignent d'une origine végétale. Suivant *Erdmann*, c'est un dépôt de l'urine provenant des chameaux qui ont été nourris avec les fruits du *mangostana mangifera*. On recueille ce dépôt, on le pétrit encore humide en boules de la grosseur du poing, et on le verse, desséché, dans le commerce d'Europe, où d'ailleurs il est très-rare. Dans l'Inde, on l'emploie, dit-on, comme teinture jaune, d'un prix très-modéré. En Europe, cette matière est encore très-chère.

Cette matière a été en même temps étudiée par *Erdmann* et *Stenhouse*. Elle se compose d'un acide jaune particulier, en grande partie combiné avec la magnésie. *Erdmann* lui a donné le nom d'*acide euxanthique* (de εὖ, bien, et ξανθός, jaune); *Stenhouse* l'appelle *purreic acid*.

Mode de préparation. *Erdmann* réduit la matière en poudre, et l'épuise par l'eau bouillante. La solution ainsi obtenue dépose, par l'évaporation, des flocons jaunes formés de petits cristaux de matière colorante; et l'eau mère, mêlée avec de l'acide chlorhydrique, dépose une substance piciforme d'un brun foncé, pendant qu'il se développe une odeur d'excrément insupportable. Dans une expérience avec une autre partie de matière, *Erdmann* trouva que l'acide chlorhydrique précipite dans la décoction concentrée un mélange d'acide porrique et d'acide benzoïque; on peut enlever ce dernier par de l'eau bouillante, et le purifier par voie de

(1) Voyez : *Sur le jaune indien et l'acide organique qui s'y trouve*, par L. Erdmann. (Journal de chimie pratique, t. XXXIII, p. 190.) En allemand.

Sur l'origine du purrée, par L. Erdmann. (Ibid., t. XXXIII, p. 248.)

Examen d'une substance jaune qui vient de l'Inde sous le nom de purrée, par J. Stenhouse. (Annales de Liebig, t. LI, p. 423.)

(*Note du traducteur.*)

sublimation. La substance piciforme n'a pas été examinée. La masse, épuisée par l'ébullition, a une couleur jaune beaucoup plus belle, et se rencontre également dans le commerce sous le nom de *jaune indien purifié*. C'est une combinaison presque pure de la matière colorante avec la magnésie, et qui ne renferme aucune trace d'acide phosphorique ni d'ammoniaque.

Quand on la chauffe dans l'eau jusqu'à l'ébullition, et qu'on ajoute ensuite l'acide chlorhydrique par petites portions successives, elle se dissout sans effervescence, avec une couleur jaune : la magnésie s'unit à l'acide chlorhydrique, et l'acide porrique, peu soluble dans l'eau, cristallise, par refroidissement, en aiguilles brillantes, d'un jaune pâle, groupées en flocons ou en étoiles.

Ces cristaux ne sont pas encore exempts de toute trace de magnésie, qui y adhère opiniâtrément. On les dissout à chaud dans un excès de carbonate ammoniacal : la solution filtrée chaude dépose le sel ammonique en cristaux ; on lave ces derniers avec une solution de carbonate ammoniacal, où ils sont insolubles. On les dissout ensuite dans l'eau, et on mêle la solution bouillante avec de l'acide chlorhydrique : l'acide porrique cristallise, par refroidissement, en aiguilles brillantes jaune de paille, que l'on fait cristalliser de nouveau dans une solution alcoolique bouillante; les cristaux deviennent par là un peu plus gros. En dissolvant le sel ammoniacal dans de l'eau pure, on obtient quelquefois un résidu jaune insoluble, qui est un produit de transformation de l'acide, et que nous décrirons plus loin sous le nom de *porron*.

L'acide porrique ne s'altère pas à l'air. Il n'est pas volatil, car il se décompose par la distillation sèche, en donnant naissance à un sublimé cristallin dont il sera fait mention plus bas. Il peut être allumé à l'air libre, et brûle avec flamme. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout un peu plus dans l'eau bouillante. Il se dissout en quantité considérable dans l'alcool bouillant, et se dépose en grande partie, par refroidissement, à l'état cristallin. D'après *Stenhouse*, il est très-soluble dans l'éther, où il cristallise par l'évaporation spontanée.

L'acide cristallisé dans l'alcool renferme de l'eau chimiquement combinée qui s'en va à + 130° ; la quantité de cette eau fut trouvée = 4,35 pour cent. L'acide cristallisé, obtenu par la décomposition du sel ammoniacal, ne renferme que 11 pour cent d'eau.

La composition de l'acide porrique fut déterminée par *Erdmann* et par *Stenhouse*, qui arrivèrent l'un et l'autre à des résultats peu différents. *Erdmann* trouva que l'acide cristallin, desséché à + 130°, a exactement la composition de l'acide dans le sel plombique, et il conclut de là que l'acide à + 130° est anhydre.

D'après les analyses d'*Erdmann*, l'acide porrique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	40	56,647
Hydrogène.....	32	3,764
Oxygène.....	21	39,589

Poids atomique : = 5304,48. Cet acide est évidemment une combinaison copulée avec plus d'un oxyde organique.

Suivant les analyses de *Stenhouse*, il se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	55,016	40	55,470
Hydrogène.....	4,414	34	3,917
Oxygène.....	40,520	22	40,613

Poids atomique : 5416,96. Le résultat analytique obtenu par *Stenhouse* s'accorde sensiblement, sauf un excès d'hydrogène, avec la formule $\dot{H} + C^{40} H^{32} O^{21}$. *Stenhouse* analysa en même temps le porrate plombique, obtenu en traitant l'acétate plombique par une solution alcoolique bouillante d'acide porrique, et il en trouva la composition à peu près : $= 2\,\dot{P}b + C^{40} H^{32} O^{21} + \dot{H}$; mais il en établit la formule $2\,\dot{P}b + 3\,C^{13} H^{12} O^{7}$, et représenta l'acide par $C^{13} H^{12} O^{7}$. Informé des recherches de *Stenhouse*, *Erdmann* répéta ses analyses, et arriva encore une fois aux résultats déjà obtenus ; il paraît donc hors de doute que ces résultats sont exacts. Il ne resterait qu'à savoir si l'acide anhydre renferme 32 ou 34 atomes d'hydrogène. L'analyse qu'*Erdmann* a faite du sel potassique paraît lever de même toute incertitude à cet égard.

L'acide porrique cristallisé dans l'alcool a, selon *Erdmann*, pour formule : $2\,\dot{H} + C^{40} H^{32} O^{21}$, et il contient 4,07 pour cent d'eau. L'acide cristallisé dans la liqueur où le sel ammoniaque a été décom-

posé par l'acide chlorhydrique se compose de $6\dot{H} + C^{40} H^{32} O^{21}$, et contient 11,29 pour cent d'eau. Il résulte de là qu'une combinaison de l'acide, contenant 1 atome d'une base, avait échappé aux recherches d'*Erdmann*; tandis que cette combinaison fut précisément analysée par *Stenhouse*, qui y trouva 2,076 pour cent d'eau, susceptible d'être expulsée à + 130°.

Porrates. L'acide porrique donne, avec les alcalis, des sels jaunes très-solubles, qui ne cristallisent que très-difficilement dans des solutions très-concentrées. Leur peu de solubilité dans le carbonate alcalin concentré peut être mis à profit pour les obtenir cristallisés. L'acide porrique se dissout, à la température de l'ébullition, avec dégagement de gaz acide carbonique, dans une solution concentrée de carbonate alcalin; et la liqueur donne, par un abaissement de température, un précipité en paillettes cristallines, très-soluble dans l'eau pure, et presque insoluble dans le carbonate alcalin. Bien entendu que, par une concentration habilement ménagée, on peut retarder la séparation des cristaux, afin de les obtenir plus gros. On peut les laver dans une solution concentrée de carbonate alcalin, méthode excellente pour enlever les dernières traces de matières étrangères solubles qui souillent l'acide, et qui accompagnent la solution alcaline. On peut aussi laver les sels potassique et sodique dans une solution de carbonate ammoniacal, ce qui offre la facilité d'évaporer complétement dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, tout ce qui reste après le lavage du sel ammoniacal.

Porrate potassique. Il cristallise en paillettes contenant 1 atome d'eau de cristallisation, que l'on ne peut enlever qu'à la température où l'acide commence à se décomposer. L'acide porrique se dissout facilement à chaud dans une lessive de potasse concentrée, et il ne se décompose pas même dans un grand excès d'alcali : il passe à une modification isomérique, où il est précipité par l'acide chlorhydrique sous forme d'une masse demi-fluide qui, si la solution est chaude, y surnage à l'état de gouttelettes huileuses. Recueilli sur un filtre et lavé, il se convertit en acide cristallin : il n'éprouve pas ce changement par l'ébullition avec une lessive alcaline faible, ni par le traitement à froid avec une lessive forte.

Porrate ammonique. Il ressemble au sel potassique, et renferme,

comme celui-ci, 1 atome d'eau de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau pure.

Les *porrates barytique et calcique* sont des précipités gélatineux d'un blanc jaunâtre, qui se dissolvent dans la liqueur chauffée jusqu'à l'ébullition, et qui se déposent, par le refroidissement, à l'état gélatineux. Ils se dissolvent insensiblement par le lavage.

Le *porrate magnésique* est si soluble, qu'il ne se précipite pas quand on le prépare par voie de double décomposition en traitant le chlorure magnésique par le sel ammonique. Quand on mêle, d'après *Erdmann*, une solution de sulfate magnésique (additionnée d'une quantité de sel ammoniac suffisante pour qu'elle ne soit pas troublée par l'ammoniaque) avec une solution de porrate ammonique, à laquelle on a préalablement ajouté quelques gouttes d'ammoniaque libre, on obtient, après une concentration convenable, d'abord un trouble jaune clair; au bout de quelques moments, toute la liqueur se prend en une gelée rouge jaunâtre, transparente; puis il s'y manifeste des noyaux de cristallisation qui apparaissent d'abord comme des points opaques, de couleur claire : ces points acquièrent peu à peu les proportions de globules, composés de prismes aciculaires, réunis dans un point. A mesure que la cristallisation fait des progrès, la gelée devient de plus en plus liquide, jusqu'à ce que les globules de cristaux y tombent au fond. Par la filtration de la liqueur redevenue claire et fluide, on obtient le sel magnésique en aiguilles aplaties, brillantes, ordinairement si petites qu'elles paraissent sur le filtre comme une poudre cristalline, brillante. — Si la liqueur où le sel s'est formé est trop concentrée, le précipité d'abord produit prendra peu à peu à l'état cristallin indiqué, sans passer par l'intermédiaire de l'état gélatineux. Dans une solution étendue, il ne se forme d'abord aucun précipité, parce que le sel amorphe est plus soluble dans l'eau que le sel cristallisé. Au bout de quelque temps, le sel se précipite à l'état cristallin. Le sel ainsi obtenu est $= \dot{M}g + C^{40}H^{33}O^{21} + 8\dot{H}$, contenant 14 centièmes d'eau; et c'est précisément ce sel que renferme le porrée.

Les *porrates manganeux*, *zincique et niccolique*, sont des précipités jaune citron.

Le *porrate ferreux* est un précipité blanc qui devient à l'air d'un vert foncé, presque noir.

Le *porrate ferrique* est un précipité vert noirâtre.

Le *porrate plombique* existe tant à l'état neutre qu'à l'état basique. L'un et l'autre se précipitent, et leur couleur est, suivant le degré de saturation, d'un jaune pâle ou d'un jaune foncé.

Le *porrate cuivrique* forme un précipité très-gélatineux, jaune, qui est insoluble dans un excès de sulfate cuivrique, et un peu soluble dans l'eau pure. Dans les solutions étendues, il se précipite sous forme d'une poudre jaune. Les solutions concentrées se prennent en une espèce d'empois jaune. Après la dessiccation, la matière gélatineuse est brune, et se réduit, par le broyement, en une poudre jaune.

Le *porrate mercurique* se précipite difficilement et en petite quantité, quand on mêle le chlorure mercurique avec un sel ammonique.

Le *porrate argentique* est un précipité jaune et gélatineux, qui se dissout un peu par le lavage.

Transformations de l'acide porrique. Elles ont été étudiées par *Erdmann*, et en partie par *Stenhouse*.

1. *Action des corps halogènes.* Le *chlore* et le *brôme*, même en dissolution dans l'eau, attaquent l'acide porrique; ils y échangent 4 atomes d'hydrogène contre 4 atomes du corps halogène, et de là naissent des acides nouveaux qui conservent le caractère général de l'acide porrique. *Erdmann* leur a donné les noms d'acide *chloreuxanthique* et *bromeuxanthique;* nous les appellerons *acide chloroporrique* et *acide bromoporrique.*

Acide chloroporrique. En faisant arriver un courant de gaz chlore dans de l'acide porrique en poudre, tenu en suspension dans l'eau, on obtient l'acide chloroporrique jaune foncé : son aspect cristallin disparaît, et il se change en flocons. Il faut alors interrompre l'introduction du gaz chlore, parce que le nouveau composé est détruit par un excès de chlore. On recueille le précipité floconneux sur un filtre, on le lave à l'eau, on le dissout dans l'alcool bouillant, et on l'y fait cristalliser par refroidissement; on le purifie par des cristallisations répétées. Il reste dans l'alcool de l'acide porrique non altéré, ainsi que des produits d'une transformation avancée.

L'acide chloroporrique présente l'aspect de paillettes cristallines brillantes, d'un jaune d'or. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout très-peu dans l'alcool froid, tandis qu'il est soluble dans l'alcool bouillant. Il se compose, selon *Erdmann*, de $C^{40} H^{28} Cl^{4} O^{21}$. Il

forme des sels jaunes particuliers, qui ont une grande tendance à se déposer à l'état gélatineux. Les chloroporrates alcalins sont solubles dans l'eau ; mais, par l'addition d'un carbonate alcalin en excès, ils se précipitent en flocons gélatineux, jaunes. Le sel potassique ainsi que le sel ammonique gélatineux subissent, dans l'espace de quelques jours, à peu près la même transformation que le porrate magnésique. Le sel sodique conserve son état gélatineux. Le sel potassique forme des masses globuleuses, composées de cristaux déliés, microscopiques, capillaires; le sel ammonique cristallise en aiguilles que l'on distingue à l'œil nu.

Les sels terreux et métalliques donnent avec le chloroporrate alcalin des précipités gélatineux, qui ont une couleur jaune orange plus ou moins foncée, mais sans indice cristallin. Ils sont un peu solubles dans l'eau, en sorte que l'on ne saurait les laver sans perte. Avec les sels ferriques, on obtient un précipité gélatineux brun.

Acide bromoporrique. On l'obtient en agitant l'acide porrique avec du brôme et de l'eau, jusqu'à ce que l'acide soit changé en flocons jaune foncé ; on recueille ces flocons sur un filtre, on les lave d'abord à l'eau froide, puis à l'alcool froid, et on les dissout dans l'alcool bouillant, où ils cristallisent, par refroidissement, sous forme d'aiguilles fines, microscopiques, d'un jaune d'or.

L'eau mère renferme encore une petite quantité d'acide cristallisable ; mais la plus grande partie est une modification isomérique de l'acide bromoporrique, qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et qui reste, après l'évaporation, sous forme de petits globules qui, sous le microscope composé, n'offrent pas la moindre texture cristalline. L'acide cristallisé offre, sous le microscope, le même aspect globuleux, mais mêlé d'aiguilles. Il arrive quelquefois que l'acide cristallisé, dissous dans un alcali, se précipite à l'état amorphe, comme l'acide porrique bouilli avec une forte lessive de potasse. Mais l'acide bromoporrique amorphe ne s'obtient plus à l'état cristallisé. L'acide amorphe et l'acide cristallin se composent tous deux de $C^{40} H^{28} Br^{4} O^{21}$.

L'acide bromoporrique donne, comme l'acide chloroporrique, des composés gélatineux avec les bases salifiables ; les bromoporrates potassique et ammonique perdent peu à peu leur état gélatineux, en se changeant en cristaux aciculaires déliés.

On n'a pas examiné comment l'acide porrique se comporte avec

le chlore ou le brôme anhydre. Il se peut que l'on échange par là une plus grande quantité d'hydrogène. S'il y a de l'eau, et qu'il puisse ainsi se former de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, l'oxygène exercera son influence sur les autres éléments de l'acide.

On obtient des produits tout nouveaux quand on fait agir le chlore sur l'acide chloroporrique : une partie reste en solution dans la liqueur acide, tandis qu'une autre partie se précipite avec l'acide chloroporrique. La partie précipitée est, d'après *Erdmann*, une poudre jaune qui se dissout en brun dans le carbonate ammoniacal ; et cette solution ne donne aucun produit cristallin.

Cet échange de l'hydrogène contre un corps halogène, pendant que l'acide porrique conserve ses propriétés générales, démontre que ce dernier est un acide copulé, et que l'échange porte sur la copule.

2. *Action des acides. a. Acide sulfurique concentré.* L'acide porrique se dissout à froid dans l'acide sulfurique, en formant un liquide sirupeux rouge jaunâtre, qui, exposé à l'air humide, dépose des cristaux, et finit par se prendre en une bouillie cristalline. Ces cristaux constituent le *porron*, dont il sera question plus bas. Une partie de l'acide porrique, qui n'entre pas dans la constitution du porron, se combine avec l'acide sulfurique pour former un acide copulé, auquel *Erdmann* a donné le nom d'*acide hamathionique*. Conformément à nos principes de nomenclature, nous l'appellerons *acide porrosulfurique*.

Acide porrosulfurique. On étend d'un peu d'eau la liqueur d'où le porron s'est déposé : il se précipite ainsi encore une petite quantité de porron à l'état pulvérulent. On sature la liqueur filtrée avec du carbonate barytique ou plombique, on filtre de nouveau la liqueur, et on la mêle avec du sousacétate plombique : il se précipite du sousporrosulfate plombique jaune. On le lave à l'eau, et on le décompose par le sulfide hydrique : l'acide porrosulfurique reste en dissolution dans l'eau. La liqueur filtrée, étant évaporée d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide, donne l'acide porrosulfurique à l'état sirupeux et complétement amorphe. Il supporte une chaleur modérée ; mais, par une longue ébullition, il commence à développer des traces d'acide sulfurique libre ; car il précipite le chlorure barytique.

D'après une analyse d'*Erdmann*, l'acide porrosulfurique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	37,034
Hydrogène.	14	3,076
Oxygène.	12	42,257
Acide sulfurique..	1	17,633

Poids atomique : 2839,79 $= \dddot{S} + C^{14} H^{14} O^{12}$. Il importe de faire observer ici que l'on a trouvé dans le sel barytique neutre 6 centièmes de base de trop, et dans le sel plombique 2,4 centièmes de base de moins, pour que le résultat réponde au poids atomique indiqué ; et le soussel plombique, supposé contenir 1 atome d'acide et 3 atomes d'oxyde plombique, donna 2 à 3 centièmes d'oxyde plombique de plus que n'admet le calcul. Cependant l'analyse de combustion s'accorde très-bien avec la composition indiquée de l'acide. *Erdmann* explique la décomposition de l'acide porrique par l'acide sulfurique de la manière suivante : 1 atome d'acide porrique $= C^{40} H^{32} O^{21}$, fournit 1 atome de porron $= C^{26} H^{16} O^{8}$, et il reste l'acide $= C^{14} H^{16} O^{13}$. Celui-ci se partage ensuite en 1 atome d'eau, qui s'unit à 1 atome d'acide sulfurique hydraté pour former $\dot{H}^{2} \dddot{S}$, et en $C^{14} H^{14} O^{12}$, qui, sans former de copule, s'unit à 1 atome d'acide sulfurique hydraté pour produire $\dot{H} \dddot{S} + C^{14} H^{14} O^{12}$.

On n'a encore examiné que les *porrosulfates barytique* et *plombique*. Les sels neutres sont solubles dans l'eau, et fournissent, par l'évaporation dans le vide, des résidus gommeux, amorphes, qui se redissolvent facilement dans l'eau. Par l'évaporation spontanée, et surtout à l'aide de la chaleur, il se dépose un sulfate brun pendant que le résidu devient acide et attire l'humidité de l'air. Cette tendance à la décomposition est si grande, qu'on ne peut pas l'éviter complétement, même par l'évaporation dans le vide. Cependant la tendance du sel à devenir acide ne s'accorde nullement avec la composition de 1 atome d'acide sulfurique et de 1 atome de base, à moins d'admettre que la copule a donné naissance à un acide tout nouveau. Or, en supposant l'acide porrosulfurique composé de 1 atome d'acide sulfurique hydraté, copulé à une combinaison neutre de 1 atome d'acide sulfurique avec un oxyde organique, par exemple, $= \dot{H} \dddot{S} + C^{28}$

$H^{28} O^{24} \dddot{S}$, il faudrait, par suite de la décomposition de l'oxyde organique à l'aide de l'oxygène de l'air, qu'il y eût 2 atomes d'acide sulfurique, et, pour chaque atome de sel, 1 atome d'acide porrosulfurique mis en liberté dans la liqueur. Ce point reste donc encore à éclaircir. Le soussel plombique qu'on obtient en traitant le sel barytique ou plombique neutre par du sucre de plomb, est un précipité jaune qui, après le lavage à l'eau bouillante et la dessiccation, s'affaisse en une masse compacte, qui se fendille assez régulièrement en forme de spirale.

b. Action de l'acide chlorhydrique. Une solution alcoolique d'acide porrique, dans laquelle on introduit du gaz acide chlorhydrique, se décompose en donnant naissance à du *porron*, qui se dépose à l'état cristallin, à mesure que la liqueur se refroidit. Mais on n'a pas examiné ce que devient le composé $C^{14} H^{16} O^{13}$.

c. Action de l'acide nitrique. L'acide porrique est décomposé par l'acide nitrique; les produits de décomposition varient suivant que l'acide nitrique agit plus ou moins longtemps à froid ou à chaud. Il résulte de là trois acides copulés différents, auxquels *Erdmann* a donné les noms d'*acide nitro-euxanthique*, d'*acide kokkinonique* et d'*acide toxypicrique;* nous les appellerons *acide porronitrique*, *cocconitrique* et *styphnonitrique.*

Acide porronitrique. On introduit de l'acide porrique sec dans de l'acide nitrique de 1,31 densité, et on l'y laisse pendant vingt-quatre heures sans chauffer. L'acide porrique s'y gonfle d'abord, puis il se change en une masse grenue jaune clair; ce changement est achevé au bout de vingt-quatre heures. Cette masse grenue est surnagée d'un liquide rouge jaunâtre, contenant des traces d'acide oxalique. Pendant l'agitation, on voit s'élever quelques bulles de gaz oxyde nitrique, ce qui n'est pourtant pas une condition nécessaire pour la production de l'acide porronitrique; car celui-ci provient de ce que 1 atome d'eau abandonne l'acide porrique, tandis que le reste sert de copule à l'acide nitrique, absolument comme pour la formation de l'acide cinnamonitrique.

Le dépôt grenu est de l'acide porronitrique; on en laisse égoutter la liqueur acide, on le lave à l'eau, et on le dissout dans l'alcool bouillant, dont il faut employer une quantité considérable; car l'acide n'y est pas très-soluble. Par le refroidissement, l'acide se précipite en jaune paille, mais sans former des cristaux bien apparents.

En examinant, sous le microscope, la matière grenue qui s'est déposée dans l'acide nitrique, on la trouve formée de lamelles déliées. L'acide porronitrique est peu ou point soluble dans l'eau et dans l'alcool froid; il se dissout un peu plus dans l'alcool bouillant. Desséché à + 120°, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	40	51,215
Hydrogène	30	3,190
Nitrogène	2	2,994
Oxygène	25	42,601

Poids atomique : = 5867,06. *Erdmann* trouva le sel plombique composé de $2\dot{P}b + C^{40} H^{30} N^{2} O^{25}$. D'après cela, on pourrait croire (ce qui n'est guère probable) que l'acide desséché à + 120° est anhydre. Suivant cette analyse, l'acide se compose de 1 atome d'acide nitrique, copulé avec $C^{40} H^{30} O^{20}$; la copule contient donc 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de moins que l'acide porrique. *Erdmann* conclut, d'après l'analyse du sel plombique, que l'acide est bibasique. Cette conclusion n'est probablement pas exacte, car le sel plombique peut avoir été tout aussi bien un soussel : beaucoup d'acides, quand on verse leurs sels neutres à base alcaline goutte à goutte dans de l'acétate plombique, précipitent un soussel plombique, tandis qu'ils donnent un sel neutre avec le nitrate plombique. Une analyse simplement approximative du sel potassique serait suffisante pour trancher la question; mais jusqu'à présent on n'a analysé que ce soussel plombique.

Les *porronitrates* ont une grande tendance à se déposer dans l'eau à l'état gélatineux. Ils sont colorés en jaune. L'acide porronitrique se dissout à chaud dans une lessive de carbonate potassique, et la solution jaune se prend en gelée par le refroidissement; mais cette gelée se change peu à peu en cristaux. La solution du sel ammonique donne des précipités gélatineux jaunes avec le carbonate potassique, le chlorure calcique, le nitrate niccolique, l'acétate plombique et le sulfate cuivrique. Il précipite le sulfate ferreux en rouge brun, le sulfate ferrique en brun clair, et le nitrate argentique en jaune orange. Ce dernier précipité se dissout considérablement pendant le lavage. Les précipités gélatineux se

tassent, par la dessiccation, en masses compactes, qui ont une cassure vitreuse et se détruisent avec explosion par la chaleur.

Acide cocconitrique. En chauffant l'acide porrique avec de l'acide nitrique de 1,31 densité, on obtient un dégagement de gaz oxyde nitrique, qui devient bientôt violent. On ôte ensuite le vase de dessus le feu; après quoi le dégagement du gaz oxyde nitrique continue encore longtemps. Après le refroidissement, le nouvel acide cristallise en grains jaunes, qui, lavés et desséchés, deviennent très-élastiques par le frottement. Il est presque impossible de l'obtenir autrement que par hasard, pur et exempt d'acide porrique : celui-ci se dissout dans l'acide nitrique chaud, et ce qui n'a pas été détruit se précipite en même temps que l'acide cocconitrique. Les analyses ont donné des résultats très-différents. L'une des propriétés les plus caractéristiques de cet acide consiste dans la couleur rouge écarlate de ses sels; de là son nom (de *coccineus*, rouge écarlate). Il contient, pour 1 atome nitrique, beaucoup moins de carbone et d'hydrogène que l'acide porronitrique. On a trouvé, dans le sel potassique, 19,49 pour cent de potasse, 38,62 centièmes de carbone, et 1,09 d'hydrogène. De là le poids atomique 2437.

En saturant l'acide coconitrique par la potasse, et y ajoutant ensuite du carbonate potassique en excès, on obtient un sel potassique rouge cramoisi, qui est insoluble dans la liqueur alcaline, et ne se dissout guère dans l'eau pure. Avec l'ammoniaque, on obtient un sel rouge semblable, mais qui n'est pas précipité par le carbonate ammonique.

Acide styphnonitrique (acide nitro-styphnique). Cet acide se produit en quantité progressive en même temps que l'acide oxalique, quand on traite l'acide porrique longtemps par l'acide nitrique : les acides précédents disparaissent. Il est plus soluble que ceux-ci dans la liqueur acide. Nous renvoyons sa description à l'histoire des acides en général produits par l'action des corps organiques.

3. *Action de la chaleur.* Quand on chauffe l'acide porrique ou un porrate dans une capsule munie de son couvercle, ou dans un tube de verre soufflé à l'un des bouts, il se sublime des aiguilles jaunes qui constituent un corps particulier : *Erdmann* le nomme *euxanthon*, et *Stenhouse*, *purrenon*; nous proposerons le nom de *porron*.

Quand on maintient l'acide dans un appareil distillatoire, entre

+ 160° et + 180°, à l'état fondu, il se dégage des vapeurs d'eau et du gaz acide carbonique. On n'a pas examiné s'il se dégage en même temps un gaz inflammable. Au bout de quelques minutes la transformation est achevée, sans qu'il n'y ait rien de sublimé. En épuisant le résidu par de l'ammoniaque caustique, on obtient un peu d'acide porrique non altéré, ainsi qu'une petite quantité de porron et une matière colorante brune, pendant qu'il reste du porron d'un jaune pâle, cristallisable dans l'alcool.

La composition du porron a été déterminée par *Erdmann* et *Stenhouse*, qui sont arrivés à des résultats concordants.

Le porron se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	26	68,46
Hydrogène.	16	3,50
Oxygène.	8	28,04

Poids atomique : 2852,96. Ces chimistes admettent la formule $C^{13} H^{8} O^{4}$, et la moitié du poids atomique indiqué, savoir, 1426,48. Mais il résulte des produits de transformation obtenus par le chlore et l'acide nitrique, que cette manière de voir ne peut être exacte.

Par une sublimation ménagée, on obtient le porron en aiguilles d'un pouce de long. Il est complétement neutre; il fond, et donne des cristaux aciculaires par le refroidissement. Il est sublimable, en grande partie sans altération. Il est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool bouillant, et se dépose dans la liqueur refroidie, suivant le degré de concentration, soit sous forme de poudre cristalline, soit en aiguilles larges ou en lamelles. Il est aussi légèrement soluble dans l'éther. Il se dissout en jaune dans la potasse caustique. Il ne se dissout pas dans l'ammoniaque caustique étendue, tandis qu'il se dissout également en jaune dans l'ammoniaque caustique concentrée : il se dépose pur, après l'évaporation de l'ammoniaque. Cette solution donne, avec le chlorure magnésique ammoniacal, un précipité jaune.

Les *transformations du porron* ont été étudiées par *Erdmann*. a. *Action des corps halogènes*. Comme pour l'acide porrique, les corps halogènes échangent 2 équivalents d'hydrogène. Mais les composés qui en résultent n'ont pas été produits immédiatement

par l'influence du chlore et du brôme sur le porron : il faut traiter l'acide chloroporrique ou bromoporrique par l'acide sulfurique concentré : il se manifeste ici un partage comme pour l'acide porrique : pendant qu'il se sépare du chloroporron ou du bromoporron, il reste de l'acide sulfurique copulé dans la liqueur. Quand on étend la liqueur acide d'eau, les produits de transformation se précipitent à l'état de poudre jaune. Le composé chloré, fourni à l'analyse, fut trouvé composé de $C^{26} H^{12} Cl^{4} O^{8}$.

L'acide sulfurique copulé, qui reste dans la liqueur, donne, par la saturation avec le carbonate barytique ou plombique, un sel soluble dans l'eau; mais l'acide provenant de la formation du chloroporron fut trouvé contenir du chlore. On n'a pas expliqué comment, malgré la composition du chloroporron, l'acide sulfurique copulé pourrait contenir du chlore.

b. Action de l'acide nitrique. Le porron donne, dans les mêmes circonstances que l'acide porrique, trois acides nitriques copulés. Le premier, obtenu par l'acide nitrique froid, a reçu d'*Erdmann* le nom d'*acide porphyrique ;* nous l'appellerons acide *porronitrique.* Le second fut nommé *acide oxyporphyrique*; nous l'appellerons *acide oxyporronitrique.* Le troisième est l'acide styphnonitrique.

a. L'*acide porronitrique* s'obtient quand on traite le porron par l'acide nitrique froid. Ce n'est qu'au bout de quelque temps que la réaction a lieu : il se dégage du gaz oxyde nitrique, la liqueur s'échauffe, et, après le refroidissement, l'acide porronitrique se dépose sous forme d'une poudre cristalline jaune. Lavé à l'eau froide et dissous dans l'alcool bouillant, il se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux jaune rouge. — L'acide porronitrique est insoluble dans l'eau acidulée, et il se dissout dans l'eau pure avec une faible coloration rouge. Il est presque insoluble dans l'alcool froid.

Suivant *Erdmann*, l'acide porrique, desséché à + 120°, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	26	43,98
Hydrogène.	10	1,40
Nitrogène.	6	11,83
Oxygène.	19	42,79

Formule : $C^2 H^{10} N^6 O^{19}$. Le sel ammonique neutre est $= C^{26} H^{18} N^8 O^{20}$. En essayant de grouper ces éléments, on trouve que l'acide ne sature que 1 atome d'oxyde ammonique, et qu'il ne renferme que 1 atome d'acide nitrique en état de saturer des bases. Mais ce genre d'acide ne devient pas anhydre à + 120°, peut-être ne le devient-il à aucune température. L'acide libre serait donc formé de $\dot{H}\dddot{N} + C^{26} H^8 N^4 O^{13}$, le dernier membre indiquant la composition empyrique de la copule. Quant à la composition rationnelle de l'acide, on ne peut émettre que des hypothèses. Il est par conséquent inutile de s'y arrêter.

Les *porronitrates* sont colorés en rouge foncé. Le plus remarquable de ces sels est le porronitrate ammonique. On l'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque caustique, et le précipitant par une faible addition de carbonate ammonique. Il est rouge de sang, très-peu soluble dans l'eau froide, et un peu plus soluble dans l'eau chaude. Soumis à l'action de la chaleur, il perd d'abord son eau de cristallisation, en devenant rouge foncé; puis, à une température un peu plus élevée, il perd la moitié de son ammoniaque, et se change en un bisel rouge clair, qui se dissout un peu dans l'eau bouillante, où il se dépose, par le refroidissement, en cristaux pennés d'un rouge clair.

L'acide porronitrique paraît avoir une tendance décidée à former avec les autres bases des biporronitrates : le porronitrate ammonique neutre donne, avec les sels terreux et métalliques, des précipités tout autres que le biporronitrate.

Le sel neutre, dissous dans l'eau chaude, précipite en rouge les solutions de chlorure barytique, de chlorure calcique, d'acétate plombique et de nitrate argentique; il précipite le sulfate cuivrique en brun. Les porronitrates cuivrique et argentique sont cristallisables. La plupart de ces précipités se dissolvent dans une grande quantité d'eau pure. Desséchés, ils détonent tous fortement par la chaleur.

La solution du sursel ammonique précipite le chlorure barytique et le nitrate argentique en rouge clair. Par le refroidissement de la liqueur chaude, le porronitrate argentique se dépose en écailles cristallines couleur de bronze.

b. L'*acide oxyporronitrique* s'obtient en chauffant doucement le porron avec l'acide nitrique : du gaz oxyde nitrique se dégage

avec violence. On l'ôte aussitôt de dessus le feu, et on l'abandonne à lui-même. Le dégagement de gaz oxyde nitrique continue pendant fort longtemps, et, par le refroidissement, le nouvel acide se dépose en aiguilles jaunes microscopiques.

D'après l'analyse d'*Erdmann*, l'acide oxyporronitrique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	26	43,01
Hydrogène.	10	1,38
Nitrogène.	6	11,54
Oxygène..	20	44,07

Cet acide renferme donc 1 atome d'oxygène de plus que le précédent : de là son nom. On peut admettre pour formule : $\dot{H}\,\dddot{N} + C^{26}H^{8}O^{4}\,\dddot{N}^{2}$: la plus forte proportion d'oxygène (4 atomes) appartient à l'oxyde organique.

L'acide oxyporronitrique forme, avec les bases, des sels rouge foncé. Les sels alcalins ne sont pas précipités par les carbonates alcalins. L'oxyporronitrate ammonique s'obtient, par l'évaporation de la liqueur, sous forme d'une masse grenue rouge foncé, qui ne devient pas d'un rouge clair par l'application de la chaleur. Les précipités qu'on obtient en mêlant des sels terreux et métalliques avec l'oxyporronitrate ammonique ressemblent à ceux que donne le porronitrate ammonique neutre ; mais ils sont plus solubles, et leur couleur tire un peu plus sur le brun. Ils détonnent par la chaleur.

Acide lécanorique (*Acidum lecanoricum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Schunk*, qui le considéra d'abord comme un corps neutre, en lui donnant le nom de *lécanorine*. *Rochleder* et *Heldt*, par suite de leurs recherches, l'appelèrent

(1) Voyez : *Notice sur quelques matières colorantes des lichens*, par Ed. Schunk. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 157.) En allemand.

Recherches sur quelques espèces de lichens, par F. Rochleder et W. Heldt. (Annales de Liebig, t. XLVIII, p. 1.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

plus tard *acide lécanorique*. On le rencontre dans plusieurs genres de lichens, tels que les *lecanora*, les *variolaria*, les *parmelia*, les *roccella*, etc.

Schunk prépare cet acide de la manière suivante. Il dessèche le lichen, le réduit en poudre et l'épuise, dans l'appareil de *Robiquet*, par l'éther, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien. L'éther laisse ensuite par la distillation un résidu vert jaune, qui renferme l'acide lécanorique mêlé de résine, de matière grasse et de substances solubles dans l'eau. Comme l'acide lécanorique n'est pas très-soluble dans l'éther, on peut enlever la résine et la matière grasse en traitant le résidu par de petites portions d'éther ajoutées successivement, jusqu'à ce que ce dernier reste incolore; après quoi on enlève tout ce qui est soluble dans l'eau. Le résidu, on le dissout dans un peu d'alcool bouillant : l'acide lécanorique se dépose, par le refroidissement, en cristaux incolores.

Rochleder et *Heldt* obtiennent l'acide lécanorique en épuisant le lichen (*parmelia prunastri*) par un mélange d'alcool et d'ammoniaque dans un vase fermé et bien rempli. Au bout de quelques instants l'acide se trouve combiné avec l'ammoniaque, et se dissout. On sature la liqueur limpide par un faible excès d'acide acétique, et on précipite l'acide lécanorique en ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique. On lave le précipité à plusieurs reprises sur un filtre, on le dessèche à + 100°, on le dissout dans un peu d'alcool concentré bouillant, et on le fait cristalliser par refroidissement. Par cette méthode, on obtient l'acide quelquefois souillé d'acide roccellique, insoluble dans l'éther. Ce mélange ayant été constaté par l'examen d'un échantillon, il faut dissoudre l'acide dans l'éther pour en séparer la partie insoluble; après quoi on l'obtient pur par l'évaporation.

L'acide lécanorique a les propriétés suivantes : Il cristallise en aiguilles incolores, fines, d'un éclat soyeux, souvent groupées en étoiles, n'ayant ni odeur ni saveur. Il n'est pas volatil, et, par la distillation sèche, il se décompose en orcine que nous décrirons plus bas. Il est insoluble dans l'eau froide, et exige 2500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; il cristallise par refroidissement. A + 15°,3, il exige 150 parties d'alcool de 0,80 pour se dissoudre, tandis qu'il se dissout dans 15 parties de ce même alcool bouillant. Bouilli longtemps avec de l'alcool concentré, il forme du lécanorate éthylique, que l'on obtient après l'évapora-

tion de l'alcool. Il se dissout dans 80 parties d'éther à + 15°,5. Ces solutions rougissent le papier de tournesol. Il se dissout aussi dans l'acide acétique bouillant, et cristallise par refroidissement.

L'acide cristallisé contient 1 atome d'eau de cristallisation, qui, suivant *Schunk*, s'en va lentement, mais complétement, à + 100°.

L'acide lécanorique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	18	60,043
Hydrogène.	16	4,433
Oxygène.	8	35,524

Poids atomique, = 2252,00. L'acide cristallisé et desséché dans le vide est $= \dot{H} + C^{18} H^{16} O^{8}$; il contient 4,757 pour cent d'eau, et son poids atomique est = 2364,48.

Lécanorates. L'acide lécanorique expulse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il donne, avec les alcalis et les terres alcalines, des sels solubles; on ne les a pas encore obtenus sous forme solide, parce qu'ils se décomposent à une douce chaleur, tant à l'abri qu'au contact de l'air. Ils se décomposent, en outre, par l'action de l'air, même sans l'application de la chaleur : la masse commence d'abord à se colorer en rouge, puis en brun. Quand on mêle la solution d'un lécanorate, avant que la décomposition n'ait commencé, avec un acide, l'acide lécanorique se précipite à l'état de gelée. Les lécanorates alcalins se dissolvent dans l'eau aussi bien que dans l'alcool. Les solutions des sels alcalins terreux sont précipités par de l'alcool : le sel terreux se sépare sous forme d'un magma épais, que l'on peut, sans altération, faire bouillir avec l'alcool. Quand on mêle la solution alcoolique de l'acide lécanorique avec une goutte d'une solution de chlorure ferrique, la liqueur se colore en pourpre rouge foncé, et l'eau sépare ensuite le lécanorate ferrique avec une couleur pourpre clair. Un excès d'acide lécanorique, mêlé d'un sel ferrique, empêche sa précipitation par l'ammoniaque caustique; mais quand on fait bouillir la liqueur, il se forme un précipité brun foncé. En mêlant une solution de l'acide lécanorique à froid avec une solution alcoolique de sucre de plomb, on n'obtient pas de précipité; mais quand on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, il se précipite du lécanorate plombique, qui, suivant *Rochleder* et *Heldt*, se compose de $\dot{P}b + C^{18} H^{16} O^{8}$. Une

solution alcoolique d'acétate cuivrique ne précipite pas sur-le-champ une solution alcoolique d'acide lécanorique; ce n'est qu'au bout de quelques instants qu'il se sépare un composé vert pomme. Une solution alcoolique d'acide lécanorique ne donne pas de précipité avec les solutions aqueuses de chlorure mercurique, de nitrate argentique et de chlorure aurique. Le lécanorate alcalin réduit les métaux dans le nitrate argentique et le chlorure aurique.

Transformations de l'acide lécanorique. L'acide lécanorique a une grande tendance à se partager en acide carbonique et en un corps particulier, l'*orcine*. Ce partage est déterminé par l'influence des acides, des alcalins, aussi bien que par la distillation sèche. L'orcine semble être à l'acide lécanorique ce que le porron est à l'acide porrique.

Humecté par de l'acide sulfurique et abandonné à un endroit humide, l'acide lécanorique se change complétement en orcine. — En dissolvant l'acide lécanorique dans l'ammoniaque caustique, et distillant la solution dans une cornue, à l'abri du contact de l'air, on voit que du carbonate ammoniacal passe avec l'eau et un excès d'ammoniaque, tandis que la liqueur concentrée qui reste donne de l'orcine cristallisée. Lorsqu'on dissout l'acide lécanorique avec de l'hydrate barytique dans l'eau, qu'on filtre la solution et qu'on la fait bouillir, il se précipite du carbonate barytique, et, par l'évaporation prolongée de la liqueur, on obtient de l'orcine. Soumis à la distillation sèche par une chaleur modérée, l'acide lécanorique donne du gaz acide carbonique, et le tout se sublime en laissant un faible résidu de charbon. Le produit de sublimation est de l'orcine souillée d'un peu d'huile empyreumatique, dont on ne saurait guère empêcher la formation qu'à la température où le produit se décompose.

Orcine (1). Ce corps remarquable fut découvert par *Robiquet* pendant ses recherches sur le *variolaria dealbata* DC. Ce n'est point un produit de transformation de l'acide lécanorique, car il existe

(1) Voyez : *Essai analytique des lichens de l'orseille*, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. XLII, p. 236.)

Nouvelles observations sur l'orcine, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. LVIII, p. 320.)

Observations sur l'orcine, par Dumas. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 140.)

(*Note du traducteur.*)

tout formé dans les différentes espèces du genre *lichen*, Lin., telles que *l. parellus*, *l. deustus*, *l. tartareus*, *l. dealbatus*, etc. On épuise le lichen desséché et pulvérisé par l'alcool bouillant. La dissolution filtrée chaude laisse déposer pendant le refroidissement des flocons cristallins, qui n'appartiennent pas à la matière colorante. On distille l'alcool, on évapore le résidu jusqu'à consistance d'extrait, et on le broie dans un mortier avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. La solution aqueuse, réduite à consistance de sirop et abandonnée à elle-même dans un endroit frais, laisse déposer, au bout de quelques jours, de longues aiguilles brunes et cassantes, que l'on débarrasse de l'eau mère en les exprimant, que l'on redissout dans l'eau, et que l'on fait cristalliser une seconde fois, après les avoir traitées par le charbon animal.

Les nouveaux cristaux sont jaunâtres ; on peut les purifier davantage en les dissolvant dans l'eau, les précipitant par le sous-acétate plombique, les séparant du précipité au moyen du gaz sulfide hydrique, et faisant cristalliser la liqueur.

On obtient aussi l'orcine en faisant bouillir avec un lait de chaux l'acide lécanorique impur, retiré des eaux mères où s'était déposé l'acide pur : l'acide se change en orcine, pendant qu'il reste de la résine et une matière grasse en combinaison avec la chaux. On traite ensuite la solution d'orcine par de la chaux, pour la débarrasser d'acide carbonique, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

L'orcine est mêlée d'une matière colorante que le charbon animal est impuissant à enlever. Souvent on obtient un meilleur effet en faisant digérer la solution avec de l'hydrate aluminique ou ferrique fraîchement précipité. *Robiquet* se servit principalement de la sublimation comme d'un moyen de purification, à une chaleur extrêmement modérée ; et il interrompit l'opération au moment où le sublimé offrait quelques indices de coloration.

L'orcine cristallise en assez longs prismes quadrilatères, incolores, aplatis, terminés par deux facettes. Elle est complétement neutre ; sa saveur est un peu sucrée, suivie d'un arrière-goût désagréable. Elle renferme de l'eau de cristallisation, fond à + 100° en perdant de l'eau, et peut être distillée entre + 289° et 290°. Sa vapeur a, d'après *Dulong*, 5,7 de densité. Chauffée

dans une cornue dont la partie supérieure est maintenue froide, ou dans un creuset de platine recouvert d'une capsule contenant de l'eau, la lécanorine se sublime en cristaux. Dans une cornue, elle fond et passe sous forme d'un liquide sirupeux qui se prend, dans le récipient, en une masse cristalline. Elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse n'est pas fermentescible à l'aide de la levure de bière.

Les opinions ont été partagées sur la composition de ce corps. Suivant *Schunk*, l'orcine cristallisée se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	58,941
Hydrogène.	22	6,732
Oxygène.	7	34,327

Elle renferme de l'eau, éliminable au-dessus de + 100°. Le poids de cette eau correspond à 2 atomes, ou 12,208 centièmes. L'orcine fondue ou sublimée doit donc se composer de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	66,249
Hydrogène.	18	6,191
Oxygène.	5	27,560

Poids atomique : = 1814,24. Si ces volumes se sont condensés en 3 $\frac{1}{2}$ volumes, le poids spécifique de la vapeur sera = 5,71, ce qui s'accorde avec la pesée de *Dumas*. Mais *Schunk* a fait une expérience qui semble démontrer que l'orcine sublimée renferme encore 1 atome d'eau. La solution aqueuse de l'orcine donne, avec le sous-acétate plombique, un précipité blanc, qui ne pourrait être lavé ni desséché sans prendre une teinte rouge. *Schunk* le trouva composé de $5\,\dot{P}b + C^{16}H^{16}O^{4}$. La coloration du sel, pendant la dessiccation, rend le résultat analytique un peu incertain ; cependant il ne manque pas de probabilité. 1 atome d'acide lécanorique = $C^{18}H^{16}O^{8}$, se partage en 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome de $C^{16}H^{16}O^{4}$, qui absorbe de l'eau et se change en orcine hydratée. Par la distillation de l'acide lécanorique, il peut se former de l'eau aux dépens

des éléments mêmes de l'orcine, de manière que le reste détermine la production de l'huile empyreumatique. Si cette manière de voir est exacte, l'acide lécanorique pourra être considéré comme un acide carbonique copulé avec de l'orcine, et ayant pour formule : $\ddot{C} + C^{16} H^{16} O^4 \ddot{C}$; après la séparation de ces éléments, la copule se combine avec de l'eau.

Dumas est, de son côté, arrivé à des résultats en centièmes qui ne diffèrent que peu de ceux de *Schunk;* et, à défaut d'un autre moyen pour déterminer le poids atomique, il se servit de l'analyse directe pour formuler la composition $C^{18} H^{24} O^8$. Or, à cette époque on ne connaissait pas encore la formation de l'orcine par l'acide lécanorique. Bientôt après on trouva que l'acide lécanorique se partage, sans reste, en acide carbonique et en orcine; et comme l'acide lécanorique renferme 18 atomes de carbone, l'orcine doit évidemment contenir un nombre d'atomes moindre; et, partant, les formules de *Schunk* sont les plus exactes. Une autre preuve est empruntée au produit de transformation de l'orcine par l'ammoniaque caustique.

Les solutions d'orcine ne précipitent pas les solutions d'acétate plombique neutre, de sulfate cuivrique, de chlorure mercurique, d'acide gallotannique et de gélatine. Avec la solution de chlorure ferrique, on obtient un précipité d'un beau rouge foncé, qui noircit par la dessiccation. L'ammoniaque en enlève l'orcine, et laisse l'oxyde ferrique. L'orcine peut être bouillie sans altération avec le nitrate argentique ; quand on y ajoute de l'ammoniaque, il se dépose à froid un précipité floconneux; la liqueur devient rouge par l'ébullition, et il se sépare de l'argent métallique miroitant. L'orcine réduit l'or d'une solution de chlorure aurique, lentement à froid, et sur-le-champ par la chaleur.

Transformations de l'orcine. 1. *Action de l'air.* L'orcine ne s'altère pas immédiatement à l'air; ses cristaux deviennent rouges à la longue, surtout s'ils subissent de temps en temps l'influence immédiate du soleil. L'orcine incolore, conservée dans un flacon, devient, au bout de quelques années, d'un rouge sale, lors même qu'on n'ouvre pas le flacon.

2. *Action des corps halogènes.* Quand on fait arriver du gaz chlore sur de l'orcine, il se produit un échange d'hydrogène contre du chlore; l'orcine s'échauffe, fond, et dégage de l'acide chlorhy-

drique. On continue l'introduction du gaz jusqu'à ce que toute action ait cessé. La masse refroidie est cristalline. On pourra l'appeler *chlororcéine*, ou plutôt *acide chlororcéique*. On n'a pas déterminé par des expériences le point où l'échange d'hydrogène pourrait s'arrêter.

L'acide chlororcéique est inodore; il développe par la mastication une saveur âcre et piquante. Il fond à + 59°. A une température plus élevée, il donne un produit de distillation oléagineux, et laisse un résidu rouge brun. Le liquide distillé dépose des cristaux. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise en produisant des vapeurs irritantes, et laissant un résidu très-combustible. Il se dissout dans l'eau bouillante, et y cristallise en aiguilles. Ajouté en excès, l'acide chlororcéique fond, dans la liqueur, en un corps brun oléagineux. Il est très-soluble dans l'alcool; et, par le refroidissement d'une solution saturée bouillante, il se dépose en aiguilles groupées en étoiles. Ces solutions rougissent le papier de tournesol. Avec les alcalis, il forme des sels solubles; les acides l'en séparent intact, même après l'ébullition. Il produit avec la baryte un sel insoluble. Il n'est guère attaqué par l'acide nitrique; mais, par une ébullition prolongée, il dégage du chlore. A froid, il n'est pas précipité par le nitrate argentique, tandis qu'à chaud il donne du chlorure argentique. Le chlorure aurique est réduit par là instantanément.

L'iode ne se combine pas avec l'orcine : on peut l'en séparer, tant par la chaleur que par l'eau.

1. *Action des acides oxydants.* Une solution d'orcine dans l'acide nitrique dégage de l'oxyde nitrique dès qu'on la chauffe; la liqueur se colore en rouge, et dépose un corps résineux rouge foncé, qui devient rouge clair par le lavage et la dessiccation. Il se dissout en brun dans l'alcool; il se dissout de même dans la potasse, d'où il est précipité par les acides. Par une action prolongée de l'acide nitrique, la résine rouge se redissout, et il se dépose de l'acide oxalique dans la liqueur jaune clair.

2. Le *bichromate potassique* colore l'orcine en brun à la température de l'ébullition, en même temps qu'il se forme un précipité brun. Ce changement a lieu plus rapidement par une addition d'acide sulfurique.

3. *Action des alcalis.* a. *Alcalis fixes.* Les hydrates potassique et sodique dissolvent l'orcine en l'altérant; exposée au contact de

l'air, la solution dépose un corps acide, d'abord rouge, puis rouge brun, soluble dans l'eau. On ne l'a pas examiné davantage.

b. *Ammoniaque.* A l'état sec, l'orcine absorbe le gaz ammoniac, et l'abandonne à l'air, comme le fait le sucre de canne. Mais, en présence de l'eau, l'action est tout autre : l'oxygène de l'air est absorbé, et il se produit une matière colorée qui contient du nitrogène. Ce produit de transformation a reçu le nom d'*orcéine;* mais comme il possède les propriétés d'un acide, nous l'appellerons :

Acide orcéique. Cet acide a une belle couleur rouge, mais qui ne se maintient pas pure, quand on expose une solution ammoniacale d'orcéine au contact de l'air. Quand on soumet l'orcéine solide à l'influence d'un air mêlé de gaz ammoniac, elle prend peu à peu une teinte violette. A cet effet, on place l'orcine en poudre fine, et contenue dans une petite capsule, à côté d'un autre vase qui renferme de l'ammoniaque, et on couvre le tout d'une grande cloche de verre; dès que l'orcine a pris une teinte brun foncé, on la retire de dessous la cloche, et on laisse se volatiliser l'ammoniaque excédante qu'elle avait absorbée. Dès qu'elle ne sent plus l'ammoniaque, on la dissout dans l'eau; si l'on verse alors dans la dissolution rouge foncé quelques gouttes d'ammoniaque, la liqueur devient d'un violet rougeâtre magnifique. L'acide acétique en précipite l'acide orcéique. Le gaz sulfide hydrique décolore la dissolution; mais comme cette réaction n'est pas fondée sur une désoxydation, mais sur une combinaison du sulfide hydrique avec l'acide orcéique, la couleur reparaît aussitôt qu'on sature le sulfide par un alcali.

Robiquet observa que cette matière colorante donne, par la dessiccation sèche, de l'ammoniaque, tandis qu'il ne s'en manifeste pas de trace par l'ébullition avec la potasse caustique. Il conclut de là que le nitrogène ne s'y trouve pas comme élément de l'ammoniaque. Suivant *Liebig*, les alcalis dégagent de l'ammoniaque par l'ébullition.

Dumas a déterminé la composition de l'acide orcéique par l'analyse du sel argentique. Cet acide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	57,873
Hydrogène.	16	4,807
Nitrogène.	2	8,429
Oxygène..	6	28,891

Poids atomique : = 2076,82. L'acide orcéique, desséché à + 100°, a pour formule : $\dot{H} + C^{16} H^{16} N^{2} O^{6}$.

En supposant la composition de l'orcine $= C^{16} H^{18} O^{5}$, on trouve que 1 atome d'orcine et 1 équivalent d'ammoniaque donnent naissance à 1 atome d'acide orcéique : 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque et 1 équivalent d'hydrogène de l'orcine s'oxydent aux dépens de l'air, pendant que le reste se combine avec le nitrogène et 1 atome d'oxygène de l'air. On ne saurait faire que des conjectures sur la composition rationnelle de l'acide orcéique. Si la composition indiquée est exacte, l'acide en question ne peut être un acide ammique ; car celui-ci ne renferme pas un nombre rond d'atomes d'oxygène ; il paraît se rapprocher plutôt, par sa composition, de l'acide asparagique. L'étude du corps rouge qu'on obtient par l'action des alcalis fixes sur l'orcine jettera probablement quelque lumière sur la composition de l'acide orcéique.

Les *orcéates* sont en général d'un rouge magnifique. Les orcéates alcalins sont solubles dans l'eau, et l'acide orcéique en est précipité par les acides. Avec les sels terreux et métalliques, on obtient des précipités insolubles, dont la plupart ont une couleur rouge clair ; quelques-uns sont d'un rouge foncé. L'orcéate argentique se compose, d'après *Dumas*, de $2 \dot{A}g + C^{16} H^{16} N^{2} O^{6}$.

Les opérations, auxquelles on soumet dans les arts les lichens tinctoriaux, ont pour but la préparation de l'acide orcéique, soit par l'orcine, soit par l'acide lécanorique. L'acide orcéique sert, dans la teinture, pour la production des couleurs rouge et brune. Nous y reviendrons à l'histoire des matières tinctoriales extraites des lichens.

Acide parellique (*Acidum parellicum*) (1).

Schunk découvrit cet acide en même temps que l'acide lécanorique. Il le retira du *lecanora parella*, d'où le nom d'acide parellique. Cependant on le trouve aussi dans plusieurs autres espèces de lichens. Après avoir retiré de ces lichens l'acide lécanorique au moyen de l'éther, on obtient un résidu qui contient l'acide parellique. On épuise ce résidu par l'alcool bouillant, qui redissout l'acide parellique, et l'abandonne cristallisé par le refroidissement.

En employant la méthode de *Rochleder* et *Heldt* (consistant dans l'extraction de l'acide lécanorique à l'aide d'un mélange d'alcool et d'ammoniaque), on obtient ces deux acides en dissolution. Cependant il n'est pas difficile de les séparer l'un de l'autre; l'acide lécanorique donne avec la baryte un sel soluble, tandis que l'acide parellique donne un sel insoluble. On enlève donc l'acide lécanorique à froid par de l'eau de baryte, et on l'en précipite par de l'acide chlorhydrique. On lave le parellate barytique non dissous, on le décompose également par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser l'acide parellique en le dissolvant dans l'alcool bouillant.

L'acide parellique cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles incolores, qui ressemblent aux cristaux d'acide lécanorique; seulement elles sont quelquefois un peu plus longues que ces derniers. Il renferme de l'eau de cristallisation. Il est inodore, et détermine par la mastication une saveur amère. Il n'est pas volatil, et se décompose par la distillation sèche. Il fond d'abord, se boursoufle ensuite, et donne des vapeurs qui se condensent en une matière grasse solide, quelquefois cristalline; après quoi on voit apparaître un sublimé d'aiguilles cristallines, de nature inconnue. Chauffé sur une lame de platine, l'acide parellique brûle sans résidu. Il est peu soluble dans l'eau froide, se dissout un peu plus dans l'eau bouillante, et s'y dépose par le refroidissement en flocons légers. On en obtient une plus grande quantité par l'évaporation. Il se dissout dans l'alcool, et est insoluble dans l'éther. Les solutions aqueuse et alcoolique rougissent le papier de tournesol, et ont une saveur amère. Par un refroidissement très-fort de la

(1) Voyez plus haut les notes des pages 529 et 532.

solution alcoolique saturée à chaud, on l'obtient en aiguilles longues. Par un refroidissement brusque et l'évaporation spontanée, il se dépose à la surface en petits cristaux courts, réguliers. Sous ces deux formes différentes, l'acide ne contient pas la même quantité d'eau de cristallisation; les cristaux aciculaires en renferment 1 atome, et les cristaux courts, réguliers, 2 atomes. Dans l'un et dans l'autre cas, l'eau s'en va à une température longtemps maintenue à + 100°; les cristaux courts deviennent opaques. L'acide acétique bouillant dissout plus d'acide parellique que l'eau bouillante.

Suivant *Schunk*, l'acide parellique, chauffé à quelques degrés au-dessus de + 100°, devient anhydre, et a pour composition :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	21	61,504
Hydrogène.....	14	3,405
Oxygène.....	9	35,090

Poids atomique : = 2564,88. L'acide cristallisé en aiguilles est : $= \dot{H} + C^{21} H^{14} O^{9}$; son poids atomique est : 2677,36; et il renferme 4,2 pour cent d'eau. Les cristaux courts contiennent 2 à 8 centièmes d'eau.

Bien que l'acide parellique soit un acide faible, il est cependant assez fort pour expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins. Traité par l'hydrate potassique, il se gonfle d'abord et se dissout ensuite. Dans une solution froide de parellate alcalin, les acides précipitent l'acide parellique sous forme d'une masse gélatineuse; la solution bouillante ne donne aucun précipité : par le refroidissement, l'acide parellique s'y dépose à l'état cristallin. Au reste, ces sels n'ont pas été examinés autrement; on s'est borné à constater que les parellates alcalins précipitent les sels terreux et métalliques, et qu'une solution alcoolique d'acétate plombique donne un précipité blanc, avec une solution alcoolique d'acide parellique. Ce précipité est : $= \dot{P}b + C^{21} H^{14} O^{9} + \dot{H}$. Avec le sucre de plomb on obtient un précipité de soussel. L'acétate cuivrique dans l'alcool donne, avec une solution alcoolique d'acide parellique, un précipité vert jaunâtre; le nitrate argentique ne donne de précipité que par une addition d'ammoniaque : il y a réduction d'argent métallique.

Transformation de l'acide parellique. Bouilli dans un excès d'alcali ou de terre alcaline, l'acide parellique se convertit en un autre acide plus soluble dans l'eau, et non précipitable par les acides: dans une solution étendue, il se dépose peu à peu en petits cristaux brillants. Le parellate barytique se dissout, à la température de l'ébullition, dans l'eau de baryte; et dans cette solution on obtient le même acide que par l'ébullition avec la potasse.

Par une ébullition prolongée, la solution barytique se colore en jaune : il se précipite du carbonate barytique coloré, et l'acide parellique s'est transformé en un autre acide qui, après la précipitation de la baryte à l'aide de l'acide sulfurique et l'évaporation de la liqueur, reste sous forme d'extrait.

L'acide cristallisé qui se produit d'abord fond dans l'eau bouillante avant de s'y dissoudre, et il ne se dépose pas par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool chaud, et cristallise par l'évaporation spontanée. Il se dissout facilement dans l'eau de baryte, et, par l'ébullition de la liqueur, on obtient une nouvelle transformation.

L'ammoniaque n'altère pas facilement l'acide parellique : quand on dissout celui-ci dans l'ammoniaque et qu'on évapore la liqueur, l'acide reste exempt d'ammoniaque. Mais quand on fait bouillir la liqueur, en y ajoutant une nouvelle quantité d'ammoniaque, la transformation s'effectue, et la liqueur devient enfin brune.

Mais, par une ébullition prolongée avec de l'eau seulement, l'acide parellique finit par se changer en un corps très-soluble, jaune, amorphe, d'une saveur amère. L'acide nitrique le change en acide oxalique.

ACIDE ROCCELLIQUE (*Acidum roccellicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Heeren* dans le *roccella tinctoria.* On peut facilement l'obtenir à l'état de pureté parfaite, quand on épuise ce lichen par de l'ammoniaque caustique concentrée : on précipite par le chlorure calcique la solution étendue, on lave

(1) Voyez : *Recherches sur la formation du rouge de lichen,* par Fr. Heeren. (Journal de chimie pratique, t. LIX, p. 313.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

bien le précipité, on le décompose par l'acide chlorhydrique, et on dissout dans l'éther l'acide roccellique mis en liberté. La solution éthérée, soumise à l'évaporation, donne l'acide roccellique en petits cristaux, parfaitement blancs, soyeux, qui se présentent, sous le microscope, sous forme de petites tables carrées. L'acide roccellique est inodore, insipide, et complétement insoluble dans l'eau, même à + 100°. Il n'exige au contraire que 1,81 parties d'alcool bouillant de 0,819 densité pour se dissoudre. Par le refroidissement, l'acide cristallise en aiguilles courtes. La solution alcoolique rougit la teinture de tournesol. L'éther et l'alcool dissolvent également bien cet acide.

L'acide roccellique fond à environ + 130°, sans rien perdre de son poids, et il se prend, par le refroidissement à + 122°, en une masse blanche cristalline; il ne contient donc pas d'eau de cristallisation. A une température plus élevée, il prend feu, et brûle comme de la graisse. Soumis à la distillation, il paraît donner les mêmes produits que la graisse.

La composition de cet acide est encore imparfaitement connue. L'acide roccellique, desséché à + 122°, a été analysé par *Liebig*, qui l'a trouvé composé de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	67,174	16	67,180
Hydrogène.....	10,642	30	10,463
Oxygène.....	22,179	4	22,357

Poids atomique : = 1789,12. Avec ce poids atomique s'accorde sensiblement une analyse que *Heeren* a faite du roccellate calcique, et qui a donné 15,9 pour cent de chaux, et 84,1 pour cent d'acide roccellique. D'après le poids atomique de l'acide, on aurait cependant dû obtenir 16,4 pour cent de chaux, et 83,6 pour cent d'acide roccellique. C'est la seule expérience qui ait pu servir à la détermination du poids atomique, parce que le poids déduit de l'analyse ne se fonde que sur des chiffres donnés. *Liebig* admit, en outre, 32 atomes d'hydrogène dans la composition de cet acide; cependant, d'après l'analyse, cette quantité d'hydrogène est trop élevée. Enfin, il est possible que l'acide desséché à + 122° soit : $= \dot{H} + C^{16} H^{28} O^{3}$.

Le *roccellate potassique* cristallise en lamelles déliées comme l'acide. Sa solution aqueuse mousse, par l'agitation, comme l'eau de savon. Le *roccellate ammonique* est très-soluble dans l'eau; la solution, évaporée à siccité, laisse un résidu semblable à du vernis. Une solution concentrée écume fortement par l'agitation, et, par le concours de la chaleur, elle dissout encore une plus grande quantité d'acide roccellique : il se produit un sursel qui, tant par le refroidissement que par la dilution de la liqueur, abandonne l'excès d'acide. Le *roccellate calcique* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau. La chaux ne paraît former avec l'acide roccellique ni un soussel ni un sursel.

Acide cétrarique (*Acidum cetraricum*) (1).

Cet acide existe dans le lichen d'Islande, *cetraria islandica*, qui lui doit sa saveur amère. Il fut d'abord observé, en 1808, à l'occasion d'une analyse de ce lichen. Je l'obtins sous forme de poudre dans l'alcool où le lichen avait été épuisé par l'ébullition. Sa nature acide m'échappa alors; cependant je remarquai la propriété qu'il avait de se dissoudre dans le carbonate alcalin, de précipiter le sous-acétate plombique, et de se décomposer par l'ébullition. Je l'appelai *principe amer du lichen d'Islande*. Plus tard, ce produit devint l'objet d'un examen plus détaillé de la part de *Herberger*, qui le nomma *cétrarine*. Ensuite, d'autres recherches furent faites par *Rigatelli*, et enfin par *Knop* et *Schnedermann*, qui firent voir que c'était un acide, et lui appliquèrent le nom d'*acide cétrarique*. Les deux derniers chimistes constatèrent, en outre, qu'il se trouve mêlé avec un autre acide peu soluble, qu'ils appelèrent *acide lichestérique*.

Knop et *Schnedermann* préparent l'acide cétrarique de la manière suivante. On réduit le lichen en petits fragments, et on y verse assez d'alcool concentré pour le couvrir complétement. A chaque livre de lichen on ajoute 4 grammes de carbonate potassique, et on fait bouillir le mélange pendant un quart d'heure, le mieux dans un

(1) Voyez : *Sur la cétrarine*, par Herberger. (Annales de Liebig, t. XXI, p. 137.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

vase distillatoire, tant pour empêcher le renouvellement de l'air que pour ne pas perdre d'alcool. Après que l'ébullition a cessé, on filtre l'alcool, on exprime la masse aussi chaude que possible, on sursature faiblement l'alcali par de l'acide chlorhydrique, et on mêle la liqueur avec quatre à cinq fois son volume d'eau : il se produit un précipité abondant, composé d'acide cétrarique, d'acide lichestérique, d'un principe neutre cristallin, et d'une partie de vert de lichen. On met le précipité sur une toile, et on le lave bien à l'eau. Après le lavage, il est gris ; mais il devient verdâtre par la dessiccation. On le fait bouillir ensuite dans huit à dix fois son poids d'alcool de 0,92 à 0,93, qui dissout beaucoup d'acide lichestérique, mais peu ou point d'acide cétrarique, du vert de lichen et un corps cristallin neutre. On filtre le décoctum bouillant, et on traite la partie non dissoute également par de l'alcool, jusqu'à ce que le liquide filtré bouillant ne dépose plus rien par le refroidissement. Au lieu d'alcool, on peut se servir aussi de l'huile de pétrole, en procédant de la même façon.

Le résidu insoluble est un mélange d'acide cétrarique, de vert de lichen et d'un corps neutre cristallisable. On enlève le vert de lichen par de petites portions d'éther, auquel on ajoute du camphre ou de l'huile de romarin. On enlève aussi par là les dernières traces d'acide lichestérique ; après l'évaporation du dissolvant, il se dépose aussi un peu d'acide cétrarique. On continue le traitement par les petites portions d'éther camphré, jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus. Le résidu est alors gris. On le dissout dans la moindre quantité possible d'alcool bouillant, on y ajoute un peu de charbon animal, et on filtre bouillant. Par le refroidissement, la plus grande partie de la matière insoluble se dépose, et on en obtient une plus grande quantité encore par la distillation de l'eau mère. On répète le traitement par l'alcool bouillant et le charbon animal, jusqu'à ce que le produit cristallisé soit incolore. C'est là l'acide cétrarique, mêlé d'un corps neutre cristallin. On les sépare l'un de l'autre, en dissolvant l'acide cétrarique dans une lessive de bicarbonate potassique, et filtrant aussitôt la liqueur dans un flacon contenant de l'acide chlorhydrique étendu. On remplit le flacon de gaz acide carbonique pour en expulser l'air, qui pourrait exercer une action destructive sur le cétrarate alcalin qui pourrait avoir échappé à la décomposition. L'acide cé-

trarique se sépare sous forme de flocons, qu'on lave bien à l'eau, et que l'on dissout, après la dessiccation, dans la moindre quantité possible d'alcool : par le refroidissement, il cristallise en aiguilles incolores. L'eau mère est jaune, et donne, après la distillation de l'alcool, un acide coloré difficile à décolorer.

Si l'on a l'intention de préparer de l'acide cétrarique sans tenir à l'avoir pur d'acide lichéstéarique, on n'a pas besoin de ces opérations répétées avec de l'alcool bouillant ; on peut tout de suite employer un mélange d'alcool et d'huile de romarin, qui enlève simultanément l'acide lichéstéarique et le vert de lichen, en laissant les deux autres corps non dissous ; on les sépare l'un de l'autre, d'après la méthode indiquée. C'est ainsi qu'on évite d'exposer l'acide cétrarique, si décomposable, à des ébullitions réitérées.

Précipité par l'acide chlorhydrique et desséché, l'acide cétrarique présente l'aspect d'un corps blanc, terreux. Il cristallise, dans l'alcool, sous forme d'aiguilles longues, déliées, qui, après la dessiccation, présentent l'aspect d'un tissu blanc, brillant. Il a une saveur d'une amertume intense, persistante ; il n'est ni fusible ni volatil. Soumis à la chaleur, il noircit, se ramollit, se boursoufle et se détruit. Il est presque insoluble dans l'eau, qui cependant en prend un goût amer. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant ; il s'y dissout d'autant plus que l'alcool contient moins d'eau : il se dépose, en grande partie, par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'éther, et insoluble dans les huiles tant grasses que volatiles. Il ne renferme pas d'eau susceptible d'être éliminée par la chaleur. D'après une analyse de *Knop* et *Schnedermann*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	34	60,05
Hydrogène.....	32	4,69
Oxygène.....	15	35,26

Poids atomique : = 4253,76. Ce poids atomique fut confirmé par l'analyse du sel plombique, composé de $2\,\dot{P}b + C^{34}\,H^{32}\,O^{15}$.

L'acide cétrarique expulse l'acide carbonique des carbonates alcalins, et forme des sels jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et d'une amertume insupportable. Il a une grande tendance

à former des sursels. Les sels neutres ne peuvent être évaporés au contact de l'air, pas même dans le vide, sans que l'acide ne s'altère en perdant sa saveur amère, pendant que la liqueur devient brune. Les sursels se précipitent à l'état gélatineux, quand on mêle les sels neutres exactement avec la moitié seulement d'acide chlorhydrique qu'il ne faudrait pour saturer la base. Ils sont difficiles à laver; mais on peut les dessécher à l'air sans qu'ils brunissent.

Exposé à un courant de gaz ammoniac sec, dans un vase d'où l'on a préalablement chassé l'air par du gaz hydrogène, l'acide cétrarique absorbe l'ammoniaque avec dégagement de chaleur: il se forme un sel jaune citron, qui renferme 2 équivalents d'ammoniaque. Un faible excès d'ammoniaque, qui s'y trouve condensé, s'en va facilement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel est neutre, et se dissout dans l'eau avec une couleur jaune. On peut encore l'obtenir en mêlant l'acide cétrarique avec du carbonate ammonique sec, humectant le mélange avec un peu d'eau bouillie et refroidie, et le mettant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Lorsqu'on voit que la colonne barométrique monte par suite d'un dégagement de gaz acide carbonique, on enlève ce dernier à l'aide d'une pompe. Après l'évaporation de tout excès de carbonate ammonique, le cétrarate ammonique reste à l'état jaune et pulvérulent.

Le sel plombique se précipite en jaune, quand on verse goutte à goutte la solution du sel précédent dans une solution d'acétate plombique. Nous en avons plus haut indiqué la composition. Il est complétement insoluble dans l'eau. Une solution alcoolique de sucre de plomb donne, avec une solution alcoolique d'acide cétrarique, un précipité formé d'un mélange de sel neutre et de soussel. Le nitrate argentique est précipité également en jaune par du cétrarate ammonique; le précipité brunit très-promptement.

Une solution alcoolique de surcétrarate potassique est précipitée par le chlorure ferreux en rouge, et par le chlorure ferrique en rouge foncé, pendant que la liqueur devient rouge de sang. Le nitrate cobaltique le précipite en rouge brun, le chlorure cuivrique en vert clair, et le nitrate argentique en blanc. Avec une solution de chlorure platinique elle donne, au bout de douze heures, un précipité lilas, et avec le chlorure cuivrique, un précipité noir. Mais toutes ces expériences ont été faites avec du surcé-

trarate potassique qui pouvait contenir de l'acide lichéstéarique.

Transformations de l'acide cétrarique. Quand on fait bouillir l'acide cétrarique dans l'eau, il se colore en brun, tandis que l'eau jaunit. La solution alcoolique, soumise à l'ébullition, devient d'abord jaune, puis brun clair, enfin brun foncé ; la saveur amère diminue, et finit par disparaître entièrement. En combinaison avec les alcalis, cette décomposition est encore plus rapide. Quand on fait bouillir le cétrarate ammonique, et qu'on l'évapore ensuite à siccité, il reste un sursel ammonique huminoïde. Avec les alcalis fixes, cet acide reste en dissolution, de sorte qu'on peut le précipiter par un acide plus fort.

Le *chlore*, le *brôme* et l'*iode* ne paraissent pas agir sur l'acide cétrarique.

a. L'acide sulfurique colore l'acide cétrarique d'abord en jaune, puis en rouge ; la masse s'agglutine d'abord, et se dissout ensuite. L'eau en sépare un acide humoïde.

b. L'acide chlorhydrique dissout, selon *Herberger*, une petite quantité d'acide cétrarique; mais la partie non dissoute devient bleu foncé. Ce corps bleu lavé devient bleu clair par la dessiccation ; il a une saveur amère, est un peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il s'altère facilement, et, au moyen d'une ébullition prolongée, il donne la même substance brune qui est fournie par l'acide cétrarique. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge de sang ; une addition d'eau le précipite de nouvau en bleu. Après quelque temps, la couleur passe au brun. L'acide nitrique concentré incolore dissout le corps bleu en rouge, mais l'eau le précipite en bleu. Par une action prolongée, surtout lorsqu'on favorise cette action au moyen de la chaleur, il se transforme en une résine brune et en acide oxalique. Lorsqu'on dissout le corps bleu dans une solution de chlorure sesquistanneux, $= Sn^2 Cl^3$, on peut précipiter de la liqueur, au moyen d'un alcali, une laque bleue, qui est une combinaison du corps bleu, avec de l'oxyde sesquistanneux. L'acide chlorhydrique gazeux produit d'autres réactions avec l'acide cétrarique. L'action est nulle à la température ordinaire de l'air ; mais lorsqu'on chauffe doucement, l'acide cétrarique entre en fusion, se boursoufle et se carbonise, tandis qu'il passe un liquide oléagineux, jaune orangé, et qu'il se sublime une petite quantité d'une substance colorée en rouge superbe. Ces produits n'ont pas été examinés de plus près.

c. L'acide nitrique concentré transforme l'acide cétrarique, avec dégagement de gaz oxyde nitrique, en une résine jaune qui n'est pas complétement soluble dans l'acide. L'eau précipite la partie dissoute, après quoi la liqueur acide évaporée donne de l'acide oxalique. La résine jaune est peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de térébenthine, mais très-soluble dans l'éther acétique. Les acides phosphorique et acétique en dissolvent une petite quantité, que l'eau ne peut plus précipiter.

Acide lichéstéarique (*Acidum lichestearicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Knop* et *Schnedermann*, qui le découvrirent dans le lichen d'Islande, en même temps que l'acide cétrarique. Ils lui donnèrent le nom d'*acide lichéstéarique*, de λειχὴν lichen, et στέαρ graisse, parce qu'ils lui trouvèrent quelque ressemblance avec les acides gras.

Nous avons déjà dit dans ce qui précède comment on obtient l'acide lichéstéarique en traitant l'acide cétrarique impur par de l'alcool bouillant faible : il cristallise par refroidissement. On le purifie par des cristallisations répétées dans de l'alcool de 0,45.

L'acide lichéstéarique est incolore, et cristallise en petites tables rhomboïdales, quadrilatères, qui, après la dessiccation, forment une masse légère, feuilletée, d'un éclat nacré. Il est inodore, et d'une saveur âcre, mais nullement amère. Il fond à + 120° en une huile, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Par la fusion, il ne perd rien de son poids; il n'est pas volatil, et se décompose par la distillation sèche. Il est insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool. Dans de l'alcool mêlé de beaucoup d'eau, il ne se dissout que par l'ébullition, et on l'obtient le mieux cristallisé par le refroidissement de cette solution. Dans de l'alcool concentré, il se dépose en mamelons, ou il se précipite sous forme de gouttes huileuses. Il se dissout facilement dans l'éther, les huiles grasses et volatiles.

L'acide lichéstéarique se compose de :

(1) Voyez : *Recherches chimico-physiologiques sur les lichens*, par Schnedermann et Knop. (Annales de Liebig, t. LV, p. 144.)

(*Note du traducteur.*)

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	29	73,152
Hydrogène.....	48	10,058
Oxygène.....	5	16,790

Poids atomique : = 2798,0. L'acide cristallisé est = $\dot{H}$ + $C^{29}H^{48}O^{5}$; son poids atomique : = 2910,48, et il renferme 3,63 pour cent d'eau.

Lichéstéarates. L'acide lichéstéarique est plus faible que l'acide cétrarique, bien qu'il ne soit pas détruit par l'action de l'air. Les solutions des sels alcalins moussent comme l'eau de savon. L'acide lichéstéarique en est précipité sous forme de flocons blancs par des acides plus puissants.

Le *lichéstéarate potassique*, à grand excès de base, se précipite en flocons jaunâtres, gélatineux, qui se dissolvent dans l'eau pure, et s'y déposent de nouveau par une addition d'alcali. Le sel desséché, dissous dans l'alcool bouillant, se dépose, par le refroidissement, sous forme d'une poudre demi-cristalline qui absorbe l'humidité de l'air, et forme une masse transparente, compacte. Après la distillation de l'alcool, le sel reste à l'état sirupeux; il a une saveur désagréable, savonneuse, une réaction faiblement alcaline, et se dissout facilement dans l'eau.

Le *lichéstéarate sodique* ressemble au sel potassique, mais il est complétement neutre, et se dépose dans l'alcool saturé bouillant. Si l'on évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse, le sel se dépose sous forme de grains.

Le *lichéstéarate ammonique* est très-soluble et cristallisable. Par l'évaporation, il perd de l'ammoniaque, et se ramollit par la chaleur, de manière à pouvoir être étiré en fils qui, vus au microscope, présentent un tissu entrelacé de prismes mous, transparents, capillaires. Après une dessiccation complète, le sursel est blanc, d'un éclat soyeux, et peu soluble dans l'eau tiède, qui se trouble. Il se dissout par une addition d'ammoniaque.

Le *lichéstéarate barytique* est un précipité gris blanchâtre, qui se tasse dans l'eau bouillante.

Le *lichéstéarate plombique*, obtenu par voie de double décomposition, est un précipité blanc et floconneux. Par l'ébullition dans l'eau, il s'affaisse en une masse jaunâtre, opaque, demi-

liquide, pultacée. A froid, il est dur ; mais il se ramollit entre les doigts, et devient demi-fluide à + 100°. Il se compose de $\dot{P}b + C^{20} H^{18} O^{5}$.

Le *lichéstéarate argentique* est un précipité gris blanchâtre, qui devient violet à la lumière du soleil. Par l'ébullition, il se ramollit, et se réunit en une masse compacte. Exposé, à l'état sec, à une température de + 100°, il commence à se décomposer, prend une odeur rance, et se colore en brun foncé.

Les *transformations de l'acide lichéstéarique* n'ont pas encore été examinées.

Acide digitoléique (*Acidum digitoleicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Kosmann* dans les feuilles du *digitalis purpurea*. Son nom dérive de *digitalis* et d'*oleum*, parce qu'il se rapproche, par sa nature, des acides gras.

L'acide digitoléique se prépare de la manière suivante : On épuise les feuilles de digitale par l'eau froide, on précipite la liqueur filtrée par l'acétate plombique, et on lave le précipité. On le décompose ensuite, à la température de l'ébullition, par le carbonate sodique; on traite la liqueur filtrée brune par l'acide chlorhydrique, on lave bien le précipité, qui est de l'acide digitoléique, et on y verse de l'alcool de 0,85, jusqu'à ce qu'il ne s'y dissolve plus rien. Par le refroidissement de la solution alcoolique, l'acide cristallise. On redissout les cristaux dans du carbonate sodique ; l'acide acétique produit, dans la solution, un précipité floconneux vert qu'on lave bien, et qu'on redissout dans l'alcool : l'acide cristallise de nouveau par l'évaporation spontanée.

L'acide digitoléique est coloré en vert. Il cristallise en aiguilles fines, groupées en étoiles ou quelquefois en grains. Sa saveur est âcre, amère, et picote la pointe de la langue; son odeur est aromatique, assez agréable; il se dissout très-peu dans l'eau, mais beaucoup dans l'alcool et l'éther. Il rougit le papier de tournesol, et chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et terreux. Il n'a pas été analysé; mais *Kosmann* en a fixé le poids atomique, en

(1) Voyez : *Sur deux nouveaux corps trouvés dans la digitale pourprée*, par Kosmann. (Journal de chimie médicale, 3e série, t. II, p. 377.)

(*Note du traducteur.*)

moyenne, à 4153,9, d'après l'analyse des digitoléates barytique et plombique. Cet acide a donc une faible capacité de saturation.

Les *digitoléates* sont jaunes ou jaune vert; les digitoléates alcalins sont solubles, tandis que les sels terreux et métalliques son insolubles. Les sels solubles en dissolution moussent comme l'eau de savon.

Le *digitoléate potassique* s'obtient en dissolvant l'acide, à la température de l'ébullition, dans le carbonate potassique, évaporant la solution, dans un bain d'eau, jusqu'à siccité, et enlevant le sel potassique en épuisant le résidu par l'alcool; par l'évaporation de l'alcool, le digitoléate potassique reste sous forme d'une masse brune verdâtre, cristalline, d'une odeur aromatique et d'une saveur amère, âcre.

Le *digitoléate sodique*, préparé comme le sel précédent, est une masse visqueuse, d'un brun verdâtre, sans indice de cristallisation et soluble dans l'éther.

Le *digitoléate barytique* forme un précipité jaune, floconneux, qui verdit à + 100°, et prend un aspect pultacé.

Le *digitoléate calcique* ressemble au sel précédent.

Le *digitoléate ferreux* se précipite en brun jaunâtre, le *digitoléate zincique* en blanc verdâtre, le *digitoléate niccolique* en vert olive, et le *digitoléate cobaltique* en jaune verdâtre clair.

Le *digitoléate plombique* forme un précipité vert foncé et floconneux. Il fond à + 60°, devient pultacé, et se solidifie sans indice de cristallisation. Traité par l'éther, il se partage en un sel acide, soluble dans l'éther, où il se dépose, par évaporation, sous forme d'une masse vert clair, irrégulièrement cristallisée, et en un soussel insoluble, où l'acide est uni à neuf fois autant d'oxyde que dans le sel neutre.

Le *sel cuivrique* se précipite en vert jaunâtre, le *sel mercurique* en jaune clair, et le *sel argentique* en verdâtre. Le dernier noircit à + 100°.

Le *sel antimonique* s'obtient sous forme d'un précipité très-divisé, se déposant difficilement, quand on traite le sel potassique par le tartrate antimonico-potassique.

ACIDES REMARQUABLES COMME PRODUITS DE TRANSFORMATION DE MATIÈRES VÉGÉTALES.

Bien que les acides que je viens de décrire soient très-nombreux, il en reste encore un certain nombre à décrire. Les acides dont il a été jusqu'ici question se rencontrent dans la nature vivante, ou en sont des produits dérivés. Mais beaucoup d'acides provenant de la transformation de matières végétales méritent, tant par leurs usages que par leurs propriétés chimiques, qu'on leur consacre un chapitre spécial. Je me propose de décrire ici les plus importants, en renvoyant les autres, qui offrent moins d'intérêt, à l'histoire des matières d'où ils dérivent. — Ces produits de transformation peuvent se diviser en trois classes, comprenant : 1° ceux qui proviennent de l'action des acides oxydants ou non ; 2° ceux qui proviennent de l'action des bases salifiables ; et 3° ceux qui doivent leur naissance à la distillation sèche ou à la chaleur.

I. *Acides provenant de l'influence des acides sur des matières végétales.*

La plupart de ces acides sont produits par l'action oxydante que l'acide nitrique exerce sur les matières végétales. Cette action a lieu de deux manières différentes : ou l'acide nitrique n'entre pas dans la composition des acides qu'il fait naître, tels que l'acide saccharique, l'acide mucique, l'acide subérique, etc.; ou il forme des produits nouveaux, avec lesquels il se copule. Nous ne parlerons ici que de ceux qui sont communs à plusieurs matières organiques, comme l'acide anilonitrique, l'acide picronitrique, l'acide styphnonitrique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique offrent moins d'exemples d'une action analogue. Quant à l'acide sulfurique, nous avons vu qu'il forme des sulfacides copulés avec la plupart des matières organiques. Nous renvoyons leur description à la matière d'où ils dérivent.

Acide picramygdalique (*Acidum picramygdalicum*) (1).

Cet acide provient de l'action de l'acide chlorhydrique sur de l'huile d'amandes amères brutes. Il a été découvert par *Winckler*, qui l'appela *acide amygdalique*. Mais ce nom ne doit pas être conservé ; car l'acide ne se retire pas des amandes, mais d'un produit artificiel des amandes amères. Nous apprendrons plus bas que l'huile d'amandes amères n'est pas contenue toute formée dans les amandes amères, mais qu'elle prend naissance, aux dépens de certains principes, quand on traite les amandes amères par l'eau. Nous préférons donc lui donner le nom d'acide picramygdalique.

On mêle avec de l'acide chlorhydrique une solution aqueuse d'huile d'amandes amères, ou l'eau qui passe à la distillation de cette huile, et on évapore le mélange jusqu'à siccité au bain-marie. Le résidu solide est un mélange de sel ammoniac et d'acide picramygdalique ; on enlève le dernier par l'éther. Après l'évaporation de l'éther, l'acide reste à l'état cristallin ; en le redissolvant, on l'obtient parfaitement blanc après l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique détermine, dans l'huile brute des amandes amères, les mêmes produits de transformation. En traitant cette huile par l'acide sulfurique fumant, et étendant le mélange d'eau, on obtient une liqueur acide, qui, filtrée et évaporée au bain-marie, donne, à un certain degré de concentration, l'acide picramygdalique sous forme d'une masse molle qui se sépare à la surface de la liqueur, et qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'éther. Il a une saveur passablement acide, et est entièrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soumis à la chaleur, il se fond en un liquide huileux, et se décompose en répandant une odeur très-agréable et laissant un charbon abondant. Quand on chauffe une solution d'acide picramygdalique avec du suroxyde manganique, il se dégage, selon *Liebig*, de l'acide carbonique avec effervescence, et il passe de l'huile d'amandes amères à la distilla-

(1) Consultez : *Sur la formation et la composition de l'acide amygdalique*, etc., par Winckler. (Répert. de pharmacie, t. LVII, p. 314. — Annales de Liebig, t. XVIII, p. 310.)

Sur la constitution de l'acide amygdalique, par F. Liebig. (Annales de Liebig, t. XVIII, p. 319.)

(*Note du traducteur.*)

tion. Par l'ébullition dans l'acide nitrique fumant, l'acide picramygdalique se change en acide benzonitrique.

L'acide picramygdalique a été analysé par *Liebig*. En combinaison avec les bases, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	67,173
Hydrogène.....	14	4,882
Oxygène.....	5	27,945

Poids atomique : = 1789,28. L'acide desséché à + 100° est $= \dot{H} + C^{16} H^{14} O^{5}$; son poids atomique est = 1901,76, et il renferme 5,915 pour cent d'eau.

Quant à sa composition rationnelle, c'est, suivant *Liebig*, de l'acide formique copulé avec de l'huile d'amandes amères. En effet :

1 atome d'acide formique	$= 2C + 2H + 3O$
1 atome d'huile d'amandes amères	$= 14C + 12H + 2O$
1 atome d'acide picramygdalique	$= 16C + 14H + 5O$

L'acide picramygdalique s'obtient avec l'huile d'amandes amères contenant de l'acide cyanhydrique, mais non pas avec l'huile, qui en est exempte. On sait que 1 équivalent d'acide cyanhydrique, sous l'influence des acides, se change, aux dépens de 3 atomes d'eau, en 1 équivalent d'ammonique et 1 atome d'acide formique, qui se combine ici, comme copule, à l'état naissant, avec l'huile d'amandes amères. Quand l'acide formique se convertit, par l'action des réactifs oxydants, en acide carbonique et en eau, on voit apparaître de l'huile d'amandes amères libre ; par une action plus prolongée, les transformations ordinaires de l'huile d'amandes amères prennent naissance. C'est pourquoi l'acide picramygdalique a une grande importance sous le rapport théorique.

Picramygdalates. Ces sels ont l'odeur agréable de l'acide ; ils ont pour caractère distinctif, que leurs solutions, distillées avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde manganique, ou de

bichromate potassique, donnent naissance à de l'huile d'amandes amères.

Les *picramygdalates potassique*, *sodique* et *ammonique* sont très-solubles dans l'eau aussi bien que dans l'alcool; on ne les obtient que difficilement cristallisés.

Le *picramygdalate barytique* cristallise en prismes courts, déliés, durs et transparents.

Le *picramygdalate magnésique* cristallise facilement.

Le *picramygdalate argentique*, obtenu par voie de double précipitation, est un précipité blanc, cristallin, pulvérulent. Il se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, en cristaux qui ne renferment pas d'eau chimiquement combinée.

Transformations de l'acide picramygdalique. A la transformation déjà mentionnée, qui a lieu par la destruction de l'acide formique et le dégagement de l'huile d'amandes amères, il faut ajouter encore celle que l'acide picramygdalique éprouve dans la cornue par l'action de la chaleur. A une très-douce chaleur, il commence à distiller de l'huile d'amandes amères; en maintenant la même température jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'huile d'amandes amères, il reste dans la cornue une matière résineuse, d'un brun rougeâtre, peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Elle a les propriétés d'un acide, et forme avec les alcalis des sels très-solubles. Mais on ne l'a pas examinée davantage.

ACIDE OPIANIQUE (*Acidum opianicum*) (1).

Cet acide est un produit de transformation d'un corps cristallisé retiré de l'opium, d'abord appelé opian, puis narcotine. Il a été découvert par *Woehler* et *Liebig*; mais *Woehler* en a fait particulièrement connaître les propriétés et la composition.

On obtient l'acide opianique en dissolvant la narcotine dans l'acide sulfurique étendu, employé en grand excès, chauffant la solution jusqu'à l'ébullition, et la mêlant avec de petites portions successives d'oxyde manganique bien pulvérisé. La liqueur ac-

(1) Voyez : *Sur l'acide opianique, produit de décomposition de la narcotique*, par Woehler et Liebig. (Annales de Liebig, t. XLIV, p. 126. — *Ibid.*, t. L, p. 1-28.)

(*Note du traducteur.*)

quiert par là une couleur jaune, et il se manifeste un faible dégagement de gaz acide carbonique. On ajoute à la fin un excès d'oxyde manganique à la liqueur, on la fait bouillir un peu, et on la filtre bouillante. Il importe que la liqueur renferme toujours un excès d'acide sulfurique.

Le liquide filtré est jaune rougeâtre, et l'acide opianique se dépose, par le refroidissement, sous forme d'un tissu d'aiguilles jaunes, d'où l'on décante l'eau mère. On laisse ensuite égoutter l'acide sur un filtre, on le lave à plusieurs reprises à l'eau froide, et on l'exprime; pour le débarrasser de la matière colorante, on le dissout dans de l'hypochlorite sodique. On porte la solution à l'ébullition, et on y ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique en excès. La liqueur, filtrée bouillante, dépose, par le refroidissement, de l'acide opianique incolore.

L'eau mère, où l'acide jaune s'est déposé, donne quelquefois une plus grande quantité encore d'acide opianique, quand on la fait bouillir avec un mélange convenable d'acide sulfurique et de peroxyde manganique. On en obtient d'autant plus, que la quantité d'acide sulfurique d'abord employée a été plus petite.

L'acide opianique cristallise en lames très-minces, qui forment souvent des arborescences et un tissu très-volumineux. Il est incolore, inodore, d'une faible saveur amère, et réagit faiblement sur le tournesol. Il fond à + 140° sans perdre d'eau. Chauffé dans la cornue, il se dépose sur les parois, sans se volatiliser à proprement parler; mais il change de propriétés. Chauffé à l'air libre, il fume et se volatilise en répandant une odeur aromatique de vanille, semblable à celle que donne la narcotine. Sa vapeur est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. L'acide opianique est peu soluble dans l'eau froide; mais il est tellement soluble dans l'eau bouillante, que la solution se prend en masse par le refroidissement.

L'acide hydraté cristallin se compose de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	57,474	20	57,19
Hydrogène.....	4,990	20	4,75
Oxygène.....	37,536	10	38,06

L'opianate argentique a été trouvé composé de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.	37,85	20	37,760
Hydrogène.	3,10	18	3,137
Oxygène.	22,36	9	22,620
Oxyde argentique.	36,69	1	36,483

Il résulte de là que l'acide cristallisé contient 1 atome d'eau, qui est remplacé, dans le sel argentique, par 1 atome d'oxyde argentique. L'acide anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	20	59,744
Hydrogène.	18	4,467
Oxygène.	9	35,789

Poids atomique : $= 2514,72$. L'acide hydraté est : $= \dot{H} + C^{20} H^{18} O^{9}$ ou $\dot{H}\,\overline{O}p$; son poids atomique : $= 2627,20$, et il renferme 4,218 d'eau (1).

Opianates. On ne connaît qu'un petit nombre de ces sels. Une solution aqueuse d'acide opianique, saturée bouillante, dissout les carbonates barytique, calcique, plombique et argentique, pour former des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

L'*opianate ammonique*, $\dot{A}m\,\overline{O}p$, fut obtenu en gros cristaux tabellaires, en mêlant une solution ammoniacale saturée d'acide opianique avec de l'alcool, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. L'acide opianique se liquéfie immédiatement dans le gaz ammoniac en s'échauffant. En évaporant le sel à une douce chaleur, on obtient une masse transparente qui devient laiteuse par l'eau et se décompose.

Opianate barytique, $\dot{B}a\,\overline{O}p$. Il cristallise en prismes groupés en étoiles, contenant 2 atomes ou 6 pour cent d'eau. Les cristaux perdent leur eau à la chaleur, en s'effleurissant.

Opianate plombique, $\dot{P}b\,\overline{O}p$. Il donne des cristaux très-brillants, transparents, très-peu solubles, qui ont l'apparence cristalline du

(1) Ces nombres sont empruntés aux résultats analytiques fournis par *Woehler*.

sphène. Ils renferment 2 atomes ou 5,45 pour cent d'eau, qui ne s'en va qu'à + 150°.

Opianate argentique, $\dot{A}g\bar{O}p$. Il cristallise en prismes courts, transparents, d'une teinte jaunâtre qui paraît provenir de l'action de la lumière. Aux environs de + 100°, il perd son eau de cristallisation, et devient opaque. A + 200°, il fond, et forme, en commençant à se décomposer, un liquide vert foncé, d'un éclat métallique, qui prend ensuite une couleur métallique rouge foncé, et laisse enfin de l'argent métallique.

Transformations de l'acide opianique. 1. *Action du chlore.* L'acide opianique, fondu dans le gaz chlore, dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique : il se colore d'abord en jaune, puis en rouge jaunâtre ; mais il a été impossible d'obtenir un composé à proportions définies. Par le refroidissement, il se prend en une masse amorphe, et est insoluble dans l'eau ; il se dissout en rouge jaunâtre dans l'alcool chaud, où il se dépose, par refroidissement, à l'état amorphe. L'eau précipite ce qui restait encore dans la liqueur, et se ramasse, par la chaleur, en une masse résineuse brune. La liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre. La matière brune contient du chlore, fond facilement, et a une odeur de myrrhe. Elle est inflammable, et développe, par la combustion, de l'acide chlorhydrique. Elle se dissout en rouge dans les alcalis, et en est précipitée par l'acide chlorhydrique.

2. *Action de la fusion.* L'acide opianique se transforme, par la fusion, soit en un corps isomère avec l'acide opianique hydraté, soit en deux matières qui renferment la somme des éléments de l'acide opianique hydraté. L'acide opianique fondu est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, et même dans les alcalis caustiques étendus. Quand on chauffe l'acide solidifié, translucide, dans l'eau, il devient aussitôt d'un blanc laiteux, et se réduit, par l'ébullition, en une masse blanche, terreuse, qui, vue au microscope, offre deux formes de cristaux : les uns sont des prismes quadrilatères, et les autres de longues aiguilles arborescentes. La même chose a lieu dans l'alcool. Il se dissout peu à peu dans l'ammoniaque caustique.

3. *Action de l'acide sulfureux.* L'acide sulfureux agit sur l'acide opianique de manière à séparer les éléments de 2 atomes d'eau, qui sont remplacés par les éléments de 2 atomes d'acide sulfu-

reux ; l'acide copulé, ainsi produit, se partage partiellement dans l'eau, en acide opianique et en acide sulfureux. C'est l'acide que *Woehler* appelle

Acide opiasulfureux. L'acide opianique se dissout abondamment dans l'eau bouillante saturée d'acide sulfureux, et ne se dépose pas par le refroidissement : ceci n'a pas lieu si l'on n'emploie pas l'acide opianique en excès, ou que l'on ne chauffe pas la liqueur assez longtemps. La solution a une saveur amère particulière, qui laisse un arrière-goût douceâtre, persistant. Par l'évaporation de la liqueur à une chaleur modérée, le nouveau composé reste sous forme d'une masse transparente, cristalline, d'ordinaire légèrement humectée par de l'acide sulfurique, formée, pendant l'évaporation de la liqueur, aux dépens d'un excès d'acide sulfureux. Il est inodore. Dans l'eau, il devient d'un blanc laiteux, et la liqueur exhale une odeur d'acide sulfureux, pendant qu'il reste de l'acide opianique insoluble. La solution renferme beaucoup d'acide opiasulfureux et de l'acide sulfureux libre.

Quand on sature l'acide fraîchement préparé, et contenant de l'acide sulfureux en excès, par du carbonate barytique ou plombique, le sulfite insoluble se dépose, pendant que l'opiasulfite reste en solution ; par l'évaporation, il se dépose en beaux cristaux réguliers, qui renferment de l'eau de cristallisation.

D'après les analyses de *Woehler*, les sels barytique et plombique sont composés conformément à la formule $\dot{R} + C^{20}H^{14}O^{7}\ddot{S}^{2}$, $\dot{R}$ désignant la base. Cette formule indique l'existence d'un acide conjugué, dont la copule serait formée d'un oxyde organique uni à 1 atome d'acide sulfureux, tandis que le second atome d'acide sulfureux a conservé la faculté de saturer des bases, ce qui est le cas de beaucoup de sulfacides copulés. On pourrait donc exprimer la composition générale d'un opiasulfite par la formule : $\dot{R}\ddot{S} + C^{20}H^{14}O^{7}\ddot{S}$.

L'*opianate barytique* cristallise facilement en tables rhomboédriques, incolores, brillantes, qui se dissolvent lentement dans l'eau ; à + 140°, ces cristaux perdent toute leur eau, et deviennent d'un blanc laiteux. Au delà de cette température, ils commencent à se décomposer.

L'*opiasulfite plombique* cristallise en prismes incolores, très-brillants, quadrilatères, à sommet dièdre, et à deux faces plus

larges que les autres, de manière à présenter des tables hexagonales. Il ne s'altère pas à l'air, et devient d'un blanc laiteux à + 100°, sans tomber en poudre; puis il jaunit à la lumière. A + 130°, il perd 3 atomes ou la moitié de son eau de cristallisation, tandis que les autres ne s'en vont qu'à + 170°; le sel devient alors jaune et odorant. A une chaleur plus forte, il fond et développe de l'acide sulfureux.

Transformations de l'acide opiasulfureux. Quand on traite l'un des deux sels précédents par l'acide nitrique, on ne réussit pas à produire du sulfate barytique ou plombique. Il semblerait que l'acide sulfurique, ainsi formé, reste en combinaison tant avec la copule qu'avec la base, pour former un opiasulfate. Mais on n'en a pas fait l'objet d'une étude particulière.

L'action est la même, quand on fait arriver du gaz chlore dans la solution d'un de ces sels. Cependant, au bout de quelque temps il se dépose du sulfate barytique ou plombique, probablement parce que la copule de l'acide s'est en partie décomposée.

4. *Action du sulfide hydrique.* Le sulfide hydrique exerce une action analogue sur l'acide opianique : celui-ci perd 2 atomes d'eau, qui sont remplacés par 2 atomes de sulfide hydrique. Le corps qui prend naissance a été appelé par *Woehler*

Acide sulfopianique. Quand on fait arriver du sulfide hydrique gazeux dans une solution d'acide opianique saturée bouillante, on voit que le gaz passe sans agir sensiblement. Mais lorsque la température s'abaisse à + 70°, la liqueur se trouble par un corps qui se précipite, et qui ressemble à du soufre. A la fin tout l'acide dissous s'est précipité, et se trouve transformé en acide sulfopianique. L'introduction du gaz doit durer environ un jour. La liqueur ne renferme aucun autre corps en dissolution. Chauffé jusqu'à l'ébullition, l'acide sulfopianique se fond en un liquide pâle, oléagineux, qui se solidifie par le refroidissement, et forme un corps amorphe, transparent, d'un jaune de soufre. Il se ramollit au-dessous de + 100°; mais à cette température il est complétement liquide. Chauffé plus fortement, il se décompose en répandant une vapeur jaune qui se condense en aiguilles cristallines déliées, jaunes, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. L'acide sulfopianique est inflammable, et brûle en répandant une odeur d'acide sulfureux. Il se dissout en jaune dans l'alcool.

Cet acide a, comme l'acide opianique, deux états isomères. Précipité à + 70°, puis dissous, sans fusion préalable, dans l'alcool, et obtenu par évaporation à une douce chaleur, l'acide sulfopianique forme des prismes transparents qui, vus en masse, ont une couleur jaune pâle. Quand on dissout, au contraire, l'acide amorphe fondu dans l'alcool, et qu'on évapore la solution jusqu'à siccité, on l'obtient inaltéré et sans indice de cristallisation. L'acide sulfurique le dissout en jaune, et cette couleur devient d'un rouge pourpre par la chaleur. Le chlore et l'hypochlorite sodique n'oxydent que difficilement et incomplétement le soufre de l'acide sulfopianique.

Les alcalis le dissolvent, et les acides l'en précipitent sous forme d'une émulsion jaune, sans dégagement de sulfide hydrique. Mais quand on abandonne une solution d'acide sulfopianique quelque temps au repos dans de l'alcool en excès, la formation du sulfure alcalin ne tarde pas à s'y manifester. C'est pourquoi il est difficile d'obtenir quelques-uns de ces sels parfaitement intacts et à proportions définies. L'analyse de l'acide libre desséché donna la formule empirique : $C^{20} H^{20} S^{2} O^{8}$. Comme cet acide renferme évidemment de l'eau chimiquement combinée, on peut en établir la formule rationnelle : $\dot{H} + (C^{20} H^{14} O^{7} + 2\dot{H})$.

En mêlant une solution de sulfopianate ammoniacal avec du nitrate argentique, on obtient un précipité brun jaunâtre qui, s'il reste dans la liqueur, ne tarde pas à noircir, mais se conserve si l'on le sépare aussitôt par le filtre, et qu'on le dessèche dans le vide. Ce précipité se fond déjà sur le papier, sans rien perdre de son poids. A une chaleur plus forte, il exhale la même fumée que l'acide, et laisse du sulfure argentique. Avec l'acétate plombique, on obtient un précipité brun jaunâtre volumineux, qui noircit au bout de vingt-quatre heures, et se change aussitôt, par l'ébullition, en sulfure plombique.

En dissolvant l'acide sulfopianique dans le sulfure ammonique, et faisant bouillir la solution jusqu'à ce que tout excès de sulfobase se soit volatilisé, on obtient des précipités semblables avec les sulfopianates métalliques, ce qui prouve que l'acide sulfopianique ne forme pas de combinaison avec les sulfobases, et que ce n'est pas le sulfide d'un radical organique; car, autrement, les précipités seraient de nature différente: dans le premier cas, un

mélange d'oxysel et de sulfosel, et, dans le dernier, seulement un sulfosel.

Relativement à la facilité avec laquelle l'acide opianique peut perdre 2 atomes d'eau contre 2 atomes d'acide sulfureux ou 2 atomes de sulfide hydrique, *Woehler* a proposé de regarder l'acide opianique comme un acide copulé, où le composé acide serait $= C^{20} H^{14} O^{7}$, copulé, dans l'acide opianique, avec 2 atomes d'eau; dans l'acide opiosulfureux, avec 2 atomes d'acide sulfureux, et dans l'acide sulfopianique, avec 2 atomes de sulfide hydrique. Cette explication, au fond très-simple, repose sur ce que l'acide sulfopianique peut, comme un oxacide, se combiner avec l'eau et les oxybases. L'idée d'après laquelle l'eau, à l'exemple de tant d'autres corps, pourrait entrer comme copule dans une combinaison, n'a sans doute rien d'absurde; mais il faut qu'elle s'appuie sur des arguments plus décisifs et incontestablement démontrés. Nous avons vu plus haut que l'on peut comprendre d'une autre manière la composition rationnelle de l'acide sulfopianique. Cet acide peut être considéré comme un sulfide copulé avec un oxyde organique, susceptible de s'unir à l'eau et aux oxybases. A l'appui de cette manière de voir, on peut citer plusieurs cas analogues; par exemple, la combinaison suffisamment connue de 2 atomes de sulfide carbonique avec 1 atome d'oxyde éthylique (l'acide xanthogénique de *Zeise*), qui s'unit à de l'eau basique aussi bien qu'aux oxybases pour former des sels neutres. Quoi qu'il en soit, il faudra en appeler à des expériences nouvelles pour résoudre la question.

5. *Action du suroxyde plombique et de l'acide sulfurique.* Par l'action de l'oxygène à l'état naissant, 1 atome d'acide opianique produit 2 atomes d'un acide nouveau que *Woehler* a nommé

Acide hémipinique (de ἡμι, demi). On obtient cet acide en dissolvant l'acide opianique jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, et faisant bouillir la solution avec du suroxyde plombique; on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du gaz acide carbonique. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose un sel plombique, dont on enlève la base par une addition convenable d'acide sulfurique; puis on filtre la liqueur, et on l'évapore : l'acide hémipinique se dépose à l'état cristallin. Il arrive quelquefois qu'il se dépose d'abord un peu d'acide opianique non altéré; on décante alors la li-

queur pour la soumettre à une nouvelle évaporation. En dissolvant les cristaux dans un peu d'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, l'acide hémipinique pur.

Cet acide cristallise en prismes quadrilatères, incolores, réguliers, transparents, obliquement tronqués aux bouts. Il a une saveur faiblement acide, astringente, et perd, au-dessous de + 100°, son eau de cristallisation, en s'effleurissant. L'acide effleuri fond à + 180°, et se prend par refroidissement en une masse cristalline. Chauffé entre deux capsules, on peut le sublimer, comme l'acide benzoïque, en lames brillantes. Il est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, et sa solution offre une réaction fortement acide. Il est très-soluble dans l'alcool. Bouilli avec un mélange d'acide sulfurique étendu et d'oxyde manganique, il se change complétement en eau et acide carbonique.

L'acide anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	57,735
Hydrogène....	8	3,837
Oxygène.....	5	38,428

Poids atomique : = 1301,12. L'acide desséché à + 100° est : $= \dot{H} + C^{10} H^{8} O^{5}$; son poids atomique, = 1413,68, et il renferme 7,957 pour cent d'eau. L'acide cristallisé contient en outre 2 atomes ou 13,73 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à une douce chaleur. La formation de l'acide hémipinique est très-simple. L'acide opianique ($C^{20} H^{18} O^{9}$) perd 2 atomes d'hydrogène, qui s'oxydent pour former de l'eau, et prend 1 atome d'oxygène pour former 2 atomes d'acide hémipinique ($2\,C^{10} H^{8} O^{5}$).

Les *hémipinates* ont été peu étudiés.

L'*hémipinate ammonique*, $\dot{A}m\ C^{10} H^{8} O^{5}$, est cristallisable, inaltérable à l'air, et très-soluble.

Les *hémipinates plombique et argentique* sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau. Le sel plombique est soluble dans une solution de sucre de plomb, et s'y dépose en cristaux mamelonnés transparents.

On peut encore obtenir l'acide hémipinique en traitant la narcotine par un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde plombique; mais il est alors impur et souillé de plusieurs autres produits. *Woehler* a préparé le même acide en traitant la narcotine par de l'oxyde manganique et de l'acide chlorhydrique; mais cette méthode ne donne pas toujours un produit constant. Quand on chauffe la liqueur, il se dégage, avec les vapeurs d'eau, un corps qui irrite vivement les yeux, et qui se condense en une huile jaune, chlorée.

6. *Action de l'ammoniaque.* L'opianate ammonique se décompose à une douce chaleur, en laissant un corps insoluble dans l'eau, et que *Woehler* appelle

Opiammon. Évaporé à une douce chaleur jusqu'à siccité, et traité par l'eau, l'opianate ammonique devient d'un blanc laiteux. Une partie du sel se dissout sans altération dans l'eau, qui dépose un corps blanc, l'*opiammon*. La transformation dans ce corps est complète, si l'on maintient le sel à quelques degrés au-dessus de + 100°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Il devient par là d'un jaune pâle. L'eau bouillante enlève tout ce qui n'aurait pu être décomposé.

L'opiammon, ainsi préparé, est une poudre jaune pâle, dont la couleur est probablement due à un mélange étranger. Vu au microscope, il présente l'aspect d'une masse cristalline, transparente. Il se fond, et tapisse, comme l'acide opianique, les parois du vase. A une chaleur plus forte, il donne une vapeur jaune, dont l'odeur rappelle celle de l'acide opianique. Il ne se dissout pas dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout qu'une petite quantité, par suite de l'altération qu'éprouve ce qui s'était d'abord dissous. La solution est d'un jaune pâle, et a une réaction acide. Il se dissout lentement, quoiqu'en assez grande quantité, dans l'alcool bouillant. La solution dépose l'opiammon à l'état cristallin, et mêlé de cristaux d'acide opianique. L'acide sulfurique concentré froid le dissout en jaune orange; si l'on y ajoute de l'eau, la solution devient laiteuse, et redevient liquide par l'application de la chaleur; l'acide opianique se dépose par le refroidissement, et la liqueur renferme un sel ammonique. L'opiammon se dissout dans l'ammoniaque caustique, en formant de l'opianate ammonique.

L'opiammon se compose, d'après *Woehler*, de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	59,80	40	59,893
Hydrogène....	4,82	38	4,726
Nitrogène.....	3,76	2	3,489
Oxygène.....	31,62	16	31,892

Il provient de 2 atomes d'opianate ammonique anhydre, perdant 1 atome d'oxyde ammonique et 2 atomes d'eau.

Ces éléments peuvent être groupés de trois manières différentes. Si l'on suppose l'élément acide de l'acide opianique $= C^{20} H^{14} O^{7}$, on pourra le considérer comme un bisel ammonique $\dot{N}\dot{H}^{4} C^{20} H^{14} O^{7} + \dot{H} C^{20} H^{14} O^{7}$. On peut aussi le regarder comme une combinaison de l'acide opianique anhydre avec l'imide de l'acide opianique (acide opianimidique) $= \dot{N} H C^{20} H^{16} O^{7} + C^{20} H^{18} O^{9}$, ou comme une espèce d'opiaminide $= \dot{N} H + 2 C^{20} H^{18} O^{8}$, mode de composition dont il y a des exemples. La dernière manière de voir explique le mieux l'action de la potasse. Cette action consiste dans la production d'un sel contenant en partie de l'acide opianique non altéré, et en partie un nouvel acide jaune. Cet acide jaune, *Woehler* l'a nommé

Acide xanthopénique (de ξανθός, jaune). Quand on verse une solution de potasse caustique sur de l'opiammon, on ne voit d'abord se manifester aucune action. Mais, bientôt après, la liqueur se colore en jaune orange, pendant qu'il se développe de l'ammoniaque. Le carbonate alcalin produit la même action. Quand on fait ensuite bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, la couleur persiste, et il reste de l'opianate et du xanthopénate potassique en dissolution. En mêlant alors la liqueur bouillante avec de l'acide chlorhydrique en excès, on obtient l'acide xanthopénique précipité en beaux flocons jaunes qui restent sur le filtre, quand on filtre le liquide bouillant. Par le refroidissement, il se dépose un mélange ou une combinaison d'acide opianique et d'acide xanthopénique en petits mamelons cristallins d'un beau jaune orange, que l'on ne peut séparer par une nouvelle cristallisation. L'acide xanthopénique, qui colore les cristaux, ne s'y trouve qu'en petite quantité, et on peut le détruire par de l'hypochlorite sodique.

L'acide xanthiopénique, recueilli sur le filtre, forme, après la dessiccation, une poudre jaune citron, qui offre, sous le microscope, un aspect cristallin. Il est fusible, et se dissout facilement en beau jaune dans la potasse. Il contient du nitrogène, qui est le quart de l'ammoniaque renfermée dans l'opiammon, d'où il provient. On ne l'a pas examiné davantage.

2 atomes d'opiammon, en se combinant avec la potasse, se partagent de manière que 2 atomes d'opianique s'unissent à de la potasse, et 2 atomes de ce qui reste (imide de l'acide opianique) absorbent 3 atomes d'eau, et perdent la moitié de leur nitrogène, qui s'en va à l'état de 1 équivalent d'ammoniaque; de là résulte de l'opiaminate potassique $= \dot{K}\,C^{20}H^{18}O^{9} + \dot{N}H^{2}\,C^{20}H^{16}O^{8}$, qui renferme exactement le quart du nitrogène de l'opiammon primitivement employé. Il reste encore à examiner si les autres éléments de l'acide xanthopénique sont groupés d'après la théorie que nous venons d'exposer.

Acide saccharique (*Acidum saccharicum*) (1).

Scheele découvrit qu'en traitant le sucre par de l'acide nitrique, et arrêtant l'action à temps, on obtient, outre l'acide oxalique, un autre acide qui, d'après ses propriétés, fut d'abord confondu avec l'acide malique. Cependant, à différentes époques, on s'était

(1) Voyez : *Mémoire sur l'acide malique artificiel de Scheele,* par Guérin-Vary. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 318.)

Sur le prétendu acide malique qu'on obtient en traitant le sucre par l'acide nitrique, par J.-B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XX, p. 1.)

Sur l'acide oxalhydrique de Guérin, par Erdmann. (Journal de chimie pratique, t. IX, p. 257.) En allemand.

Observations sur l'extrait inséré dans le cahier de mars des Annales de chimie et de physique, concernant l'acide oxalhydrique, par Guérin-Vary. (Annales de chimie et de physique, t. XLV, p. 232.)

Sur la composition de l'acide saccharique, par Hess. (Bulletin scientifique de l'Académie de Saint-Pétersbourg, t. III. — Ibid., t. V, p. 294.)

Sur l'acide saccharique, par Thaulow. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 113.) En allemand.

Sur la composition de l'acide saccharique, par Heintz. (Journal de chimie pratique, t. XXXII, p. 267.) En allemand.

Remarques sur cet acide, par Liebig. (Annales de Liebig, t. XXX, p. 313. — Ibid., t. XXXIII, p. 117.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

aperçu déjà de quelques différences entre ces deux acides, mais on ne les avait pas fait ressortir. En 1833, *Guérin-Vary* remarqua que l'acide saccharique diffère décidément de l'acide malique, et il lui donna le nom d'*acide oxalhydrique*.

En 1837, *Erdmann* confirma ces recherches; et, regardant cet acide comme isomère avec l'acide tartrique, il l'appela *acide métatartrique*. Bientôt après, *Hess* détermina la composition de cet acide, qu'il nomma *acide saccharique*. Pour éviter toute confusion, il faut se rappeler que ce nom fut primitivement appliqué à l'acide oxalique (1).

Les principales données sur cet acide, nous les devons à un travail récent de *Heintz*, que nous suivons ici.

Suivant *Heintz*, on prépare l'acide saccharique le mieux de la manière suivante: On dissout 1 litre de sucre dans 3 litres d'acide nitrique de 1,25 à 1,30 densité, et on chauffe la solution dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que les premières bulles d'acide nitreux commencent à se dégager. On retire ensuite la capsule du feu, et on la laisse refroidir jusqu'à + 50°; on entretient cette température à l'aide d'une lampe à alcool, dont la flamme est convenablement réglée. On agite la liqueur souvent, et on continue la digestion jusqu'à ce que la couleur verte, due à l'acide nitreux, ait disparu. On l'étend ensuite de la moitié de son volume d'eau, on la sature par la potasse, et on la traite par l'acide acétique jusqu'à ce qu'elle en exhale l'odeur; au bout de quelques jours, la liqueur commence à déposer du sursaccharate potassique, dont la séparation complète peut durer plusieurs semaines. Le sel est coloré; on le dessèche entre des doubles de papier brouillard, on le dissout dans l'eau bouillante, et on le fait cristalliser par refroidissement. On répète cette opération jusqu'à ce que le produit soit parfaitement pur et blanc.

D'après cette méthode de préparation, on obtient des traces d'acide oxalique dans la liqueur; la quantité de sursaccharate potassique s'élève à 6 pour cent du poids du sucre employé, pendant que le traitement à une chaleur plus forte en donne à peine un tiers pour cent.

(1) *Bergmann* constata le premier que le sucre traité par l'acide nitrique donne de l'acide oxalique. Ce fut le premier exemple d'une production organique artificielle. *Bergmann* donna à cet acide oxalique le nom d'*acide du sucre*, et *Scheele* le démontra identique avec l'acide de l'oseille. (Voyez *Hoefer*, Histoire de la chimie, t. II, p. 452.)

Scholvin prescrit la méthode de préparation suivante : On dissout le sucre dans 6 fois son poids d'acide nitrique de 1,25 densité, pendant qu'on ajoute de l'alcool par petites portions; l'addition de l'alcool empêche la formation de l'acide oxalique, lors même que la température dépasserait + 50°. *Scholvin* fait ici observer (ce qui est cependant peu probable) que l'acide oxalique produit disparaît par une addition d'alcool. Mais ce dernier détermine la formation d'un peu de nitrite éthylique (éther nitrique) et un peu d'acide cyanhydrique.

Pour extraire l'acide saccharique, on sature le sursel exactement par la potasse, qui le rend plus soluble. On précipite ensuite l'acide par un sel barytique, plombique ou cadmique. Avec les sels plombiques on obtient d'ordinaire un précipité de saccharate plombique, souillé d'acide saccharique; il est donc difficile de se le procurer pur. La séparation de la baryte par l'acide sulfurique a pour inconvénient de donner, soit un faible excès d'acide sulfurique, soit un excès de saccharate barytique, qui se dissout dans l'acide saccharique, et commence de cristalliser à un certain degré de concentration; propriété que l'acide saccharique ne possède pas, et ce qui avait fait croire qu'il était cristallisable. Selon *Heintz*, on évite cet inconvénient en précipitant le saccharate potassique par un sel cadmique neutre. On lave bien le précipité, et on le décompose dans l'eau par le sulfide hydrique, avec lequel on finit par saturer la liqueur. On obtient ainsi une solution d'acide saccharique exempte d'oxyde cadmique, et de l'acide du sel cadmique employé. On chasse le sulfide hydrique par une douce ébullition, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité, d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Ainsi obtenu, l'acide saccharique offre l'aspect d'une masse dure, tout à fait amorphe. Il est incolore, inodore, et d'une saveur franchement acide. Il n'est pas volatil, et se décompose par la chaleur, en laissant une matière charbonneuse. La vapeur qui se répand n'a pas l'odeur du sucre brûlé ni du tartre. L'acide saccharique est très-déliquescent à l'air, et extrêmement soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool; il est peu soluble dans l'éther.

L'acide saccharique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	6	37,540
Hydrogène..	8	4,158
Oxygène.	7	58,302

Poids atomique : 1200,64. Formule : $C^6 H^8 O^7 = \overline{S}ac$. L'acide hydraté sec n'a pas été analysé. Supposé $= \dot{H}\,\overline{S}ac$, il renferme 8,566 pour cent d'eau.

Saccharates. L'acide saccharique est un acide assez puissant, qui, en combinaison avec les bases, résiste à l'action décomposante de l'air. Le saccharate potassique peut être bouilli longtemps avec un excès d'hydrate potassique, sans qu'il se décompose. Il a une grande tendance à former des sursels avec les alcalis. Il donne, par voie de double décomposition, des sels terreux et métalliques très-peu solubles. Suivant *Guérin-Vary*, plusieurs de ces sels, traités par de l'acide saccharique en excès, donnent des sursaccharates qui forment, par la dessiccation, des masses gommeuses, et qui, dans cet état, se dissolvent difficilement dans l'eau, tant froide que bouillante.

Saccharates potassiques. a. Le *sel neutre*, $\dot{K}\,\overline{S}ac$, est très-soluble dans l'eau et peu cristallisable. Une petite quantité de cette solution donne, par l'évaporation spontanée, une croûte saline, déliquescente à l'air humide. En évaporant, à l'aide de la chaleur, une plus grande quantité de la solution, on obtient des cristaux irréguliers, ne contenant pas d'eau de combinaison.

b. Le *bisel*, $\dot{K}\,\overline{S}ac + \dot{H}\,\overline{S}ac$, s'obtient en mêlant le sel neutre avec autant d'acide qu'il en renferme déjà, ou saturant, à chaud, la moitié de la base par un autre acide..Par le refroidissement, il cristallise, mais plus rapidement, si la liqueur ne contient pas en même temps un autre sel. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Entre 0° et + 8°, il se dissout dans 88 à 90 parties d'eau. Il ne se dissout pas dans l'eau bouillante. Il ressemble beaucoup au surtartrate potassique, mais il s'en distingue facilement, parce qu'il se boursoufle considérablement par la chaleur, et ne répand pas l'odeur connue du tartre brûlé.

Saccharates sodiques. a. Le *sel neutre*, $\dot{N}a\,\overline{S}ac$, se dessèche en une masse gommeuse, très-déliquescente à l'air ; il se forme quel-

quefois, dans ce déliquium, des cristaux prismatiques. b. Le *bisel* est également gommeux et déliquescent.

Saccharates ammoniques. a. Le *sel neutre*, $\dot{A}m\,\bar{S}ac$, se dessèche dans le vide en une masse gommeuse. b. Le *bisel*, $\dot{A}m\,\bar{S}ac$, $\dot{H}\,\bar{S}ac$, s'obtient tant par l'évaporation du sel neutre que par l'addition d'un acide. Il cristallise par refroidissement en prismes quadrilatères; il est moins soluble que le sel potassique dans l'eau froide, et renferme de l'eau de cristallisation.

Saccharate barytique, $\dot{B}a\,\bar{S}ac$. A froid, il se précipite sous forme de flocons, et, dans une solution bouillante, il se dépose à l'état d'une poudre cristalline qui, vue au microscope, offre l'aspect de petits prismes. Le sel précipité à froid se dissout un peu pendant le lavage; le sel cristallin, au contraire, est beaucoup moins soluble, et peut être facilement lavé. Il est anhydre.

Saccharate calcique, $\dot{C}a\,\bar{S}ac$. Il se précipite à l'état floconneux. Il est un peu soluble dans l'eau froide; il se dissout mieux dans l'eau bouillante, où il se dépose, par refroidissement, sous forme d'une poudre cristalline qui présente, sous le microscope, l'aspect de prismes rhomboïdaux. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation.

Saccharate magnésique, $\dot{M}g\,\bar{S}ac$. Préparé par voie de double décomposition, il se précipite par l'évaporation de la liqueur, et se dépose en lamelles fines.

Saccharate magnésico-potassique, $\dot{K}\,\bar{S}ac + \dot{M}g\,\bar{S}ac$. Quand on fait bouillir la magnésie blanche avec du sursaccharate potassique en excès, elle se change, sans se dissoudre, en une poudre blanche cristalline, pendant que le sel potassique devient neutre. Il contient 3 atomes d'eau de cristallisation, que l'on peut éliminer par la chaleur. Il absorbe de l'eau avec laquelle on le met en contact, et se durcit en une croûte cristalline. Il se dissout dans une petite quantité d'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, en grains cristallins. Il se dissout dans la potasse caustique; l'acide acétique ne sépare pas de cette solution le sursel potassique, ce qui semble indiquer la formation d'un sel double de potasse et de magnésie.

Saccharate ferreux. On l'obtient en dissolvant le fer métallique dans l'acide saccharique. Par l'évaporation de la liqueur, on l'obtient à l'état gommeux.

Saccharate ferrique. On l'obtient en faisant digérer de l'hydrate ferrique récemment précipité dans une solution d'acide saccharique; l'hydrate se dissout en un liquide jaune, difficile à séparer de la partie non dissoute de l'oxyde. Le sel ainsi produit paraît être basique.

Saccharate zincique, $\dot{Z}n\ \overline{S}ac$. On l'obtient en traitant le zinc par l'acide, ou à chaud par voie de double décomposition. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et se dépose, par refroidissement, sous forme d'aiguilles cristallines, contenant 1 atome d'eau de cristallisation. Par une forte dessiccation, il perd la moitié de son eau, et renferme 1 atome d'eau pour 2 atomes de sel.

Saccharate cadmique, $\dot{C}d\ \overline{S}ac$. Précipité par voie de double composition, il est floconneux et peu soluble dans l'eau. En mêlant les liqueurs bouillantes et continuant l'ébullition, on obtient le sel à l'état d'une poudre cristalline, facile à laver. Précipité à froid, il se tasse, par l'ébullition, en une masse résineuse, qui finit par devenir dure et cassante. Il est anhydre.

Saccharate plombique, $\dot{P}b\ \overline{S}ac$. On l'obtient en mêlant une solution aqueuse d'acide saccharique avec de petites portions de carbonate plombique récemment précipité; on agite le mélange, et on n'ajoute de nouvelles portions que lorsque l'effervescence a cessé. La première portion ajoutée se dissout d'ordinaire complétement, tandis que le saccharate plombique se sépare à mesure que l'acide commence à se saturer. Lavé et desséché, il a l'aspect d'une poudre blanche, soluble dans une petite quantité d'eau bouillante, où il se dépose, par refroidissement, en aiguilles microscopiques, souvent groupées sous forme de grains.

En traitant quelque sel de plomb soluble par du saccharate potassique, on obtient des précipités de sels doubles.

Sel double obtenu avec le nitrate plombique, $\dot{P}b\ \dddot{N} + \dot{P}b\ \overline{S}ac$. On l'obtient en mêlant du nitrate plombique avec du saccharate plombique neutre, et faisant bouillir le mélange. Il se produit un précipité, qui se réunit en une masse résineuse. Le sel double est un peu soluble dans l'eau mère, où il cristallise, par refroidissement, sous forme d'écailles, qui présentent sous le microscope l'aspect de tables hexagonales. Le sel est anhydre, et détone par une violente chaleur.

Sel double obtenu par l'acétate plombique. Il se produit quand on verse goutte à goutte une solution de saccharate potassique dans une solution d'acétate plombique. Mais on n'a pas exactement analysé le précipité ainsi obtenu : on s'est borné à démontrer qu'il y a de l'acétate plombique. *Thaulow*, qui essaya, sous la direction de *Liebig*, de déterminer la composition de l'acide saccharique, mêla une solution bouillante de bisaccharate potassique avec un grand excès de sous-acétate plombique, en faisant bouillir le mélange jusqu'à consistance pultacée. Puis on l'étend d'eau, et on lave la partie non-dissoute. On dessèche le précipité fortement, et on l'analyse. D'après le résultat de l'analyse, et conformément à la théorie de *Liebig* sur les acides polybasiques, l'acide saccharique fut établi comme un acide pentabasique, et son sel $5\,\dot{P}b + C^{12}H^{10}O^{11}$. Suivant *Hess*, ce sel, décomposé par du sulfide hydrique, produit, outre l'acide saccharique, un autre acide, qui donne, avec l'oxyde zincique, un sel soluble dans l'eau. *Heintz* fit voir que le sel de *Thaulow* est un sous-saccharate et acétate plombique, mêlé de carbonate plombique produit pendant l'opération.

Le *saccharate bismuthique* est un précipité blanc et floconneux, qu'on obtient en versant une solution aqueuse de nitrate bismuthique dans une solution de saccharate potassique. C'est un soussel $= \dddot{B}i\,C^{6}H^{8}O^{7}$. Mais on l'obtient rarement pur, et exempt de tout mélange d'un sel moins basique. Le sel pur renferme 71,15 pour cent d'oxyde bismuthique. Sur dix préparations, *Heintz* ne le trouva que deux fois composé normalement. Dans les autres essais, on trouva 67,15 à 68,58 pour cent d'oxyde bismuthique ; le sel était donc moins basique, et les analyses démontrèrent dans l'acide un manque d'hydrogène ; de sorte que l'on pourrait supposer que l'oxyde bismuthique y subit, à un certain degré de chaleur, une métamorphose analogue à celle de l'oxyde antimonique dans les tartrates. Dans tous les cas, cette métamorphose ne pouvait être que partielle, car les résultats analytiques ne donnent pas de rapport atomique défini. Le sel a été trouvé exempt de potasse et d'acide nitrique.

Saccharate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{S}ac$. Ce sel s'obtient en dissolvant l'acide cuivrique jusqu'à saturation dans l'acide saccharique ; c'est un précipité vert qui se dissout par le lavage. Il ne se dépose pas

par l'évaporation, mais finit par rester sous forme d'une masse verte amorphe. Il ne se précipite pas par voie de double décomposition.

Saccharate argentique, $\dot{A}g\ \bar{S}ac$. On l'obtient en mêlant du nitrate argentique avec une solution de sursaccharate potassique. Mais le moyen le plus sûr de l'obtenir consiste à précipiter le saccharate potassique neutre par du nitrate argentique; beaucoup de saccharate reste ainsi intact; si la précipitation se fait d'une manière inverse, le sel noircit facilement. C'est une poudre cristalline qui se dissout dans l'eau chaude, et y cristallise, comme le sel plombique, sous forme d'écailles cristallines. Il est neutre et anhydre. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, et ne tarde pas à déposer de l'argent métallique: si l'on fait bouillir la solution, les parois du vase se revêtent d'un miroir métallique. Une solution de nitrate argentique n'est précipitée par l'acide saccharique, ni à froid ni à chaud.

Transformations de l'acide saccharique. L'acide saccharique libre s'altère facilement par l'influence de l'air, surtout à chaud et en solution concentrée. Quand on fait bouillir la solution pendant quelque temps, elle se colore d'abord en jaune, puis en brun. Si elle renferme en même temps un autre acide organique, ce changement est très-rapide, et l'acide saccharique se transforme, comme le sucre, en humine et en acide humique.

L'*acide sulfurique concentré* le change en un acide humoïde, précipitable par l'eau. L'*acide nitrique* le convertit en acide oxalique.

Fondu avec l'*hydrate potassique*, l'acide saccharique se transforme en 1 atome d'acide oxalique, 1 atome d'acide acétique et 1 atome d'eau. Le produit de cette fusion, sursaturée par l'acide sulfurique, développe, selon *Heintz*, une odeur d'acide acétique et d'acide butirique.

ACIDE MUCIQUE (*Acidum mucicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Scheele*, en 1780. On l'obtient en traitant la gomme par l'acide nitrique, et c'est de là qu'il

(1) Consultez : *Sur l'acide saccharo-lactique*, par G. Scheele. (Nouvelle découverte de Crell, t. VIII, p. 184 ; année 1783.)

Examen comparatif de l'acide muqueux formé par l'action de l'acide nitrique sur les

tire son nom. Mais on peut l'obtenir aussi du sucre de lait, ce qui avait déterminé *Scheele* à l'appeler *acide saccharo-lactique*. On fait digérer une partie de gomme arabique avec deux d'acide nitrique qui ne soit pas trop fort, ou une partie de sucre de lait avec six d'acide nitrique, jusqu'à ce que le dégagement de gaz commence à diminuer. Par le refroidissement, il se précipite une poudre qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave bien avec de l'eau froide. Cette poudre est l'acide mucique. On peut encore obtenir un peu d'acide mucique de la dissolution, en la faisant digérer avec de nouvel acide nitrique; mais alors l'évaporation donne de l'acide oxalique, et il reste de l'acide oxalique impur. *Laugier* prétend que l'acide mucique préparé avec la gomme contient du mucate et de l'oxalate calciques, dont on peut le débarrasser en le faisant digérer dans de l'acide nitrique affaibli, le dissolvant ensuite dans de l'eau bouillante, filtrant, et le laissant se déposer par le refroidissement.

L'acide mucique a une saveur faiblement acide, qui n'est pas sans analogie avec celle de la crème de tartre. Il est blanc, pulvérulent, presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans soixante parties d'eau bouillante. Lorsque la dissolution se refroidit, un quart de l'acide s'en précipite, sous la forme d'une poudre blanche, fine et cristalline. Il ne se dissout pas dans l'alcool. C'est un acide hydraté, dont l'eau ne peut être expulsée que par une base.

L'acide mucique présente deux modifications isomériques de propriétés différentes. Celle qui vient d'être décrite, nous l'appellerons *acide mucique*. Par une ébullition prolongée de sa solu-

gommes, sur le sucre de lait, etc., par Laugier. (Annales de chimie, t. LXXII, p. 81.)

Recherches sur l'acide que l'on obtient en traitant le sucre de lait par l'acide nitrique, par Hermbstädt. (Journal de Crell, t. II, p. 509; année 1784.)

Sur un nouvel acide produit pendant la calcination de l'acide mucique, par Houton-Labillardière. (Annales de chimie et de physique, t. LX, p. 365.)

Recherches sur l'acide saccharo-lactique, etc., par J. B. Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, t. VII, p. 1; t. XVII, p. 59.)

Sur l'acide mucique, etc., par Malaguti. (Annales de chimie et de physique, t. LX, p. 195; t. LXIII, p. 86; t. LXIV, p. 275.)

Sur la composition de l'acide mucique, par Pelouze et Liebig. (Annales de Liebig, t. XIX, p. 258.)

Sur la composition de l'acide pyromucique, par Boussingault. (Annales de chimie et de physique, t. LVIII, p. 106.)

(*Note du traducteur.*)

tion aqueuse, cet acide passe à l'état d'*acide* ᵇ*mucique*. Cette réaction fut découverte par *Laugier*, et *Malaguti* démontra le premier que le produit ainsi altéré a néanmoins conservé sa composition.

L'*acide* ᵇ*mucique* ainsi obtenu est ordinairement un peu jaune ou brunâtre. Il devient mou et visqueux par la chaleur, et se durcit par le refroidissement. Il a une saveur plus acide que l'acide ᵃmucique; il est aussi plus soluble dans l'eau; à la température ordinaire, il n'exige que 73 pour cent, et à + 100°, 17 ½ pour cent d'eau pour se dissoudre. Il est très-soluble dans l'alcool, et cristallise, par l'évaporation spontanée, en tables carrées, rectangulaires. Il se combine avec les bases pour former des sels particuliers. En dissolution dans l'eau, ces sels, ainsi que l'acide hydraté, reviennent à l'autre modification. Quand on dissout, par exemple, l'acide ᵇmucique dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, et qu'on laisse la solution refroidir lentement, l'acide ᵃmucique se dépose en grains cristallins, reconnaissables à leur insolubilité dans l'alcool. Tel sel, dissous à l'état de ᵇmucate, se dépose souvent à l'état de ᵃmucate.

L'acide mucique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	6	37,540
Hydrogène.	8	4,158
Oxygène..	7	58,302

Poids atomique : 1200,64. $C^6 H^8 O^7 = \overline{M}u$. L'acide granuleux cristallin $= \dot{H}\overline{M}u$; son poids atomique = 1313,12, et il renferme 8,566 pour cent d'eau.

Ces nombres sont exactement ceux de l'acide saccharique. L'acide mucique est donc isomère avec l'acide saccharique; mais ils diffèrent l'un de l'autre par leurs propriétés, et leurs produits de transformation ne sont pas non plus les mêmes.

Mucates. A l'exception des sels ammonique et argentique, on ne connaît pas d'autres ᵇmucates.

Les mucates se distinguent en général par leur peu de solubilité dans l'eau. Leurs solutions dans ce véhicule sont précipitées par d'autres acides qui séparent l'acide mucique. Il est probable que la manière la plus facile de distinguer cet acide d'avec d'au-

tres acides peu solubles, consiste dans la transformation susmentionnée en acide ᵇmucique, et dans la reproduction de l'acide ordinaire par le refroidissement de la solution bouillante. Soumis à l'action de la chaleur, les mucates exhalent l'odeur des tartrates en combustion.

Mucate potassique, $\dot{K}\,\overline{Mu}$. Il est peu soluble dans l'eau, puisqu'il exige, pour se dissoudre complétement, 8 parties d'eau bouillante ; par le refroidissement de la liqueur, la majeure partie du sel se précipite sous forme d'une poudre cristalline, à très-petits grains. Il contient 1 atome d'eau, et il est insoluble dans l'alcool.

Mucate sodique, $\dot{N}a\,\overline{Mu}$. Il forme de petits cristaux grenus, qui exigent 5 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et qui se déposent en grande partie par le refroidissement. Le dépôt a la forme d'une croûte cristalline. Sa solution saturée est troublée par les sels potassiques, qui précipitent du mucate potassique. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation.

Mucate lithique, $\dot{L}\,\overline{Mu}$. Il forme des aiguilles blanches et brillantes, qui se dissolvent facilement dans l'eau.

Mucate ammonique, $\dot{N}\dot{H}^4\,\overline{Mu}$. Par l'évaporation, il forme une croûte cristalline. Une solution neutre saturée, à la température de l'ébullition, le dépose en grains. Le dépôt formé pendant l'évaporation donne une saveur acidulée.

ᵇ*Mucate ammonique.* Ce sel est pour ainsi dire le seul ᵇmucate qui, jusqu'ici, soit connu à l'état solide. Il se produit lorsqu'on neutralise par de l'ammoniaque caustique une solution aqueuse d'acide mucique, saturée à la température de l'ébullition. Le sel se dépose sur-le-champ en feuilles carrées, et il n'a pas le temps de se transformer en mucate ordinaire. Il est presque insoluble dans l'eau bouillante.

Mucate barytique, $\dot{B}a\,\overline{Mu}$. Il se précipite, par double décomposition, sous la forme d'une poudre blanche, insipide, peu soluble dans l'eau bouillante. Une solution d'acide mucique précipite ce sel du nitrate et du chlorure barytiques dissous. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation.

Les *sels strontique* et *calcique* se comportent de même.

Le *sel magnésique*, $\dot{M}g\,\overline{Mu}$, se présente également sous la forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau. Il ne se précipite

pas tout de suite, lorsqu'on décompose le sulfate magnésique au moyen du mucate potassique.

Le *mucate aluminique*, $\ddot{\text{Al}}\,\overline{\text{M}}\text{u}^3$, dissous dans de l'alun, n'est pas précipité par double décomposition. Mais lorsqu'on dissout de l'hydrate aluminique au moyen de l'ébullition dans l'acide mucique, et qu'après avoir filtré la solution, on la laisse refroidir, le sel se dépose, et peut ensuite se dissoudre en petite quantité dans l'eau bouillante. L'eau mère contient un sel acide qu'on obtient, par l'évaporation, sous la forme d'une croûte saline, d'une saveur aigrelette et astringente, et très-soluble dans l'eau bouillante.

Mucate plombique, $\dot{\text{P}}\text{b}\,\overline{\text{M}}\text{u}$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau. L'ammoniaque lui enlève une partie de son acide, et laisse un sel basique, mucilagineux, qui, en séchant, attire l'acide carbonique de l'air. Il n'abandonne l'atome d'eau qu'il contient qu'à une température où il commence à se décomposer lui-même.

Le *sel cuivrique*, $\dot{\text{C}}\text{u}\,\overline{\text{M}}\text{u}$, se précipite, par double décomposition, sous la forme d'une poudre verte. En traitant le carbonate cuivrique au moyen de l'acide mucique, on obtient une poudre vert-pomme qui, d'après *Trommsdorff* père, est composée de $\dot{\text{C}}\text{u}^2\,\overline{\text{M}}\text{u}$.

Le *sel mercureux*, $\dot{\text{H}}\text{g}\,\overline{\text{M}}\text{u}$, se précipite sur-le-champ, lorsqu'on traite une solution de nitrate mercureux par l'acide mucique ordinaire, et la solution s'éclaircit lentement. L'acide ^{b}mucique ne produit pas de précipitation instantanée; ce n'est que peu à peu qu'il forme un précipité cristallin et grenu.

Sel argentique, $\dot{\text{A}}\text{g}\,\overline{\text{M}}\text{u}$. L'acide mucique ordinaire donne sur-le-champ un précipité blanc, gélatineux, dans une solution de nitrate argentique. L'acide ^{b}mucique ne produit pas de trouble instantané dans cette solution; mais après quelque temps il se dépose une masse blanchâtre, caséeuse, ayant à peu près l'aspect du chlorure argentique.

Les *transformations de l'acide mucique* ont été peu étudiées. On ignore l'action des corps halogènes. L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur, d'abord en rouge, puis en noir, à mesure que la température s'élève jusqu'à dégagement d'acide sulfureux. En étendant la solution rouge et la saturant de

carbonate barytique, on obtient, selon *Malaguti*, en solution un sel barytique à acide sulfurique copulé, que l'on n'a pas examiné autrement.

L'acide mucique, chauffé dans une cornue, se décompose en donnant naissance à un sublimé d'acide pyromucique.

Acide pyromucique (*Acidum pyromucicum*).

Par la distillation sèche, l'acide mucique, dans ses deux modifications, se décompose en un liquide empyreumatique acide et en un sublimé de petits cristaux.

Scheele, qui s'aperçut le premier de ce phénomène, comparait ce sublimé à l'acide benzoïque ou à l'acide succinique. *Trommsdorff* croyait avoir constaté que c'était réellement de l'acide benzoïque; lorsque enfin *Houtou-Labillardière* découvrit que c'est un acide particulier, auquel il imposa le nom d'*acide pyromucique*. On obtient cet acide en dissolvant les cristaux dans l'eau brune, filtrant la dissolution, et l'évaporant, afin qu'elle cristallise. Les cristaux qu'elle fournit sont bruns. On les purifie en les distillant dans une cornue garnie d'un récipient, à une température élevée tout au plus de + 130° à 140°. Le sublimé est encore un peu jaunâtre, et il reste un peu de charbon dans la cornue. En le faisant redissoudre dans l'eau et cristalliser de nouveau, on obtient l'acide sans couleur.

100 parties d'acide mucique en donnent 8 à 10 d'acide pyromucique pur.

Cet acide est incolore et inodore. Il a une saveur très-acide, entre en fusion à + 130°, et se sublime, à une température plus élevée seulement de quelques degrés, sous la forme de gouttes, qui se prennent ensuite en une masse cristalline couverte de cristaux aciculaires. A feu nu, il se volatilise, et donne des vapeurs acides piquantes; il n'éprouve aucune altération à l'air libre. Il exige 26 parties d'eau à + 15° pour se dissoudre; mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en lames oblongues qui se croisent dans tous les sens. L'alcool le dissout en plus grande quantité que l'eau.

Il ne faut que 4 parties d'eau bouillante pour le dissoudre. L'acide nitrique ne le décompose pas; on peut l'évaporer à plusieurs

reprises sur l'acide pyromucique, sans que celui-ci éprouve de décomposition sensible.

L'acide cristallisé contient de l'eau. En combinaison avec les bases, il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	58,294
Hydrogène.....	6	2,905
Oxygène.....	5	38,801

Poids atomique : 1288,64. Formule : $C^{10} H^6 O^5 = p\bar{M}u$. L'acide cristallisé est : $\dot{H}p\ \bar{M}u$; son poids atomique = 1401,12; eau, = 8,028 pour cent.

1 atome d'acide pyromucique, en perdant 2 atomes d'acide carbonique et 5 atomes d'eau, donne naissance à 5 atomes d'eau. Comme tout l'acide mucique ne se sublime pas pendant la formation de l'acide pyromucique, il est à croire que le partage des éléments est moins simple.

L'acide mucique est isomère avec l'acide saccharique, comme l'acide pyromucique l'est avec l'acide pyrocoménique; mais ils diffèrent probablement par leur composition rationnelle autant que par leurs propriétés.

Pyromucates. Ces sels n'ont pas de propriétés générales bien caractéristiques. Lorsque, dans un tube fermé par un bout, on les chauffe, au moyen d'un bain d'huile de + 130 à 140°, on peut en sublimer l'acide; mais celui-ci est alors difficile à reconnaître. Pour le distinguer, on utilise la manière dont il se comporte avec l'acide nitrique. Sous ce rapport, il pourrait être confondu, par exemple, avec l'acide succinique, qui, toutefois, se trahit par sa saveur, ou avec l'acide benzoïque, qui cependant est beaucoup moins soluble dans l'eau. On peut encore distinguer l'acide pyromucique par les réactions qu'il produit avec l'oxyde plombique.

Il est très-facile à confondre avec l'acide pyrocoménique, dont il est l'isomère. Mais *Stenhouse* en a indiqué plusieurs caractères distinctifs. Ainsi, l'acide pyrocoménique colore les sels ferriques en rouge, tandis que l'acide pyromucique les colore en vert sale. Le sucre de plomb précipite le premier, et ne précipite pas le

dernier. L'un et l'autre acides réduisent à chaud le nitrate argentique; mais l'acide pyrocoménique produit, sans aucun dégagement de gaz, une couche miroitante d'argent métallique sur les parois du verre, tandis que l'acide pyromucique sépare l'argent noir, pulvérulent, et avec dégagement de gaz. L'acide pyrocoménique ne se combine pas avec l'éther, tandis que l'acide pyromucique donne une combinaison éthylique, quand on le traite par l'alcool et l'acide sulfurique.

Pyromucate potassique, $\dot{K}$ p$\bar{M}$u. Il cristallise difficilement. Sa dissolution concentrée se prend, par le refroidissement, en une masse grenue, qui s'humecte à l'air, et qui est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel sodique*, $\dot{N}a$ p$\bar{M}$u, se comporte presque de la même manière; mais il n'est pas déliquescent, et l'alcool le dissout plus difficilement.

Le *sel ammonique*, $\dot{N}H^4$ p$\bar{M}$u, s'acidifie par l'évaporation, et cristallise dans cet état.

Les *sels barytique*, *strontique* et *calcique* sont peu solubles dans l'eau, et cristallisent, d'une solution aqueuse saturée à l'ébullition, en aiguilles fines qui sont insolubles dans l'alcool.

Les solutions du sulfate *aluminique* et de l'alun dans l'eau ne sont pas troublées par le sel potassique dissous.

Le *sel zincique*, Zn p$\bar{M}$u, préparé en dissolvant le zinc dans l'acide, se prend en masse par l'évaporation.

Le *sel ferreux*, $\dot{F}e$ p$\bar{M}$u, préparé de la même manière, est très-soluble dans l'eau.

Le *sel ferrique*, $\dot{\dot{F}}e$ p$\bar{M}u^3$, se précipite au moyen du sel potassique. Il est jaune citron ou rouge brun foncé, suivant l'état de saturation de la solution ferrique employée.

Le *sel manganeux*, $\dot{M}n$ p$\bar{M}$u, est blanc; le *sel cobaltique*, $\dot{C}o$ p$\bar{M}$u, rouge, et le *sel niccolique*, $\dot{N}i$ p$\bar{M}$u, vert.

Le *sel cuivrique*, $\dot{C}u$ p$\bar{M}$u, se dépose peu à peu en petits cristaux vert bleu, qui ensuite sont un peu solubles dans l'eau.

Le *sel plombique*, $\dot{P}b$ p$\bar{M}$u, est soluble dans l'eau. Quand on évapore la solution, le sel se dépose en gouttes oléagineuses, qui

sont transparentes à l'état liquide, mais qui, en se refroidissant, deviennent d'abord visqueuses, et se transforment ensuite en une masse dure, blanche et opaque. Quand l'eau est complétement évaporée, tout le sel se trouve transformé en une masse semblable. Le sel potassique précipite d'une solution de sous-acétate plombique un sel basique blanc, qui n'a pas été examiné de plus près.

Les *sels stanneux*, $\dot{S}n\ p\bar{M}u$, et *mercureux*, $\dot{H}g\ p\bar{M}u$, sont des précipités blancs.

Le *sel argentique*, $\dot{A}g\ p\bar{M}u$, est soluble dans l'eau. Il se décompose facilement. Il brunit sous l'influence de la lumière par l'évaporation à chaud. La partie non décomposée cristallise en petites écailles blanches par le refroidissement.

On n'a pas étudié les *transformations de l'acide pyromucique*. *Malaguti* a montré qu'en traitant le pyromucate éthylique par du chlore, l'acide pyromucique absorbe 8 atomes de chlore sans perdre d'hydrogène, et que l'oxyde éthylique reste en combinaison avec un acide, composé de $C^{10}H^{6}Cl^{8}O^{5}$. Il reste à examiner si cet acide n'est pas produit par l'action du chlore sur de l'acide pyromucique hydraté, ou sur un pyromucate.

Acide subérique (*Acidum subericum*) (1).

L'acide subérique est depuis longtemps connu. Il fut découvert, en 1781, par *Brugnatelli*, en traitant le liége (*suber*) par l'acide nitrique; de là son nom.

(1) Consultez : *Sur un acide qui existe dans le liége*, par L. Brugnatelli. (Journal de Crell, t. I, p. 145.)

Extrait de deux mémoires sur le liége, etc., par Bouillon-Lagrange. (Annales de chimie et de physique, t. XXIII, p. 42.)

Sur l'extraction de l'acide subérique, par J. B. Karsten. (Journal de Scherer, t. V, p. 344.)

Recherches sur le suber, par Fourcroy. (Journal de Scherer, t. VIII, p. 288.)

Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales, et le liége en particulier, par Chevreul. (Annales de chimie, t. XCVI, p. 141.)

Sur l'acide subérique, etc., par Trommsdorff. (Journal de Trommsdorff, p. XVII, p. 46.)

Sur l'acide subérique, etc., par Rud. Brandes. (Journal de Schweigger, t. XXXII, p. 393.)

De l'action de l'acide nitrique sur le liége, par Chevreul. (Annales de chimie et de physique, t. LXII, p. 323.)

On obtient cet acide en introduisant dans une cornue 1 partie de liége râpé ou coupé en petits morceaux (ou de l'écorce d'un autre arbre, des chiffons ou du papier), y ajoutant 6 parties d'acide nitrique de 1,26 de densité, et faisant digérer le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz oxyde nitrique, en cohobant l'acide distillé. La masse se gonfle, blanchit et se dissout peu à peu; en même temps il se rassemble à la surface de la liqueur une graisse fondue, analogue à de la cire. Quand l'action a cessé, on verse la liqueur dans une tasse de porcelaine, et on l'évapore au bain-marie ou à un feu très-doux, jusqu'à consistance de sirop, en ayant soin de l'agiter sans cesse. Pendant cette évaporation, la majeure partie de l'acide nitrique excédant est chassée. On mêle la masse avec une grande quantité d'eau bouillante, avec laquelle on la fait digérer pendant longtemps. Il se sépare une substance analogue à de la cire, qui vient nager à la surface du liquide, et une substance semblable à du ligneux, qui tombe au fond. On filtre la dissolution refroidie, et on l'évapore au bain-marie, jusqu'à ce qu'en se refroidissant elle laisse déposer de l'acide subérique blanc et pulvérulent. En même temps il se forme des cristaux d'acide oxalique. On dissout l'acide pulvérulent dans une petite quantité d'eau bouillante, et on la filtre de suite; l'acide se dépose pendant le refroidissement de la liqueur. Suivant *Brandes*, l'acide ainsi obtenu doit être dissous dans l'ammoniaque, qui laisse une petite quantité d'oxalate calcique, et précipité ensuite par un autre acide. Mais la sublimation est peut-être le seul moyen pour obtenir l'acide parfaitement pur.

L'acide ainsi préparé a une teinte jaune. Pour l'obtenir parfaitement pur, il faut le soumettre à la sublimation.

On obtient l'acide subérique encore plus facilement en traitant les acides gras par l'acide nitrique. Le mieux est d'employer à cela

Note sur l'acide subérique, par Bussy. (Journal de pharmacie, t. VIII, p. 107.)

Sur un nouveau produit organique obtenu par la réaction du deuto-chlorure d'iode sur le liége, par Casaseca. (Journal de pharmacie, t. XXIV, p. 620.)

Sur la composition de l'acide subérique, par Bussy. (Journal de pharmacie, t. XIX, p. 425.)

Mémoire sur l'acide subérique, par Boussingault. (Journal de chimie médicale, t. XII, p. 118.)

Recherches sur l'écorce du quercus suber, par O. Döpping. (Annales de Liebig, t. XLV, p. 286).

(*Note du traducteur.*)

un mélange d'acide margarique et stéarique (qui compose la bougie stéarique commune), et on le traite, à la température de l'ébullition, par 2 à 3 parties d'acide nitrique. Au bout d'une demi-heure environ, l'action devient si vive, qu'il faut avoir soin que la masse ne déborde pas le vase. Après que le dégagement de gaz a cessé, on peut ajouter une plus grande quantité d'acide nitrique, et continuer l'ébullition. Vers la fin, l'action est très-lente, et il faut de temps à autre verser dans la cornue le liquide distillé, et poursuivre l'opération jusqu'à ce que tout soit dissous. On distille la liqueur jusqu'à réduction de moitié, et on expose le reste à un endroit frais : l'acide subérique se dépose, tandis que la liqueur renferme de l'acide nitrique et de l'acide succinique qui s'est produit en même temps. On laisse égoutter la masse dans un entonnoir dont le tube est bouché avec de la poudre de verre grossière ou de l'asbeste. On lave ce qui reste avec un peu d'eau froide, et on dissout l'acide subérique dans une petite quantité d'eau bouillante; il se dépose par refroidissement. On répète cette opération à plusieurs reprises.

L'acide subérique ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, terreuse, inodore, qui a une faible saveur acide, et rougit le papier de tournesol. Il ne s'altère pas à l'air bien desséché; il fond à 125°, et se prend par refroidissement en une masse cristalline.

Chauffé plus fortement, il bout et se sublime en dégageant une fumée épaisse, piquante, qui se condense en longues aiguilles; il reste un peu de charbon. Dans une cornue, il distille sous la forme d'une huile, qui se congèle en une masse cristalline. Il est peu soluble dans l'eau froide; car, selon *Brandes*, il exige pour se dissoudre 100 parties d'eau à 9° et 86 parties d'eau à 12°. L'eau à 84°, au contraire, en dissout $\frac{1}{6}$ de son poids, et, à la température de l'ébullition, il se dissout dans 1,87 partie d'eau. Chauffé encore humide, il se liquéfie à + 54°, et se solidifie à + 52°. Il est soluble dans 4,56 d'alcool anhydre à + 10°, et dans 0,87 d'alcool bouillant; par le refroidissement de la solution chaude, il se dépose sous forme pulvérulente, en sorte que la liqueur se prend en masse. Il exige pour se dissoudre 10 parties d'éther à + 4° et 6 parties d'éther bouillant. L'huile de térébenthine bouillante en dissout un poids égal au sien, et pendant le refroidissement la liqueur se prend en masse; à + 12°, la dissolution ne contient plus

que 0,06 partie d'acide, et à 5° elle en renferme 0,05. L'acide subérique peut être fondu avec les huiles grasses.

L'acide subérique est un acide hydraté qui, à l'état isolé, ne peut s'obtenir à l'état anhydre. Il a été analysé par *Bussy*, *Boussingault* et *Bromeis*, qui sont arrivés à des résultats concordants. Tel qu'il existe en combinaison avec les bases, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	61,584
Hydrogène.....	12	7,673
Oxygène.....	3	30,743

Poids atomique : 975,84. Formule : $C^8 H^{12} O^3 = \overline{Sub}$. L'acide hydraté est : $\dot{H}\,\overline{Sub}$; son poids atomique, 1088,32, et il renferme 10,335 pour cent d'eau. Par sa composition, il se rapproche beaucoup de l'acide butyrique ; il en diffère, parce qu'il renferme un équivalent d'hydrogène de moins.

Subérates. Les *subérates* ont une saveur salée. Ils sont précipités par les acides ; soumis à la calcination, ils sont décomposés, et une partie de l'acide se sublime.

Le *sel potassique*, $\dot{K}\,\overline{Sub}$, cristallise difficilement; ses cristaux sont confus, et affectent ordinairement la forme de choux-fleurs. Il est parfaitement neutre. Chauffé, il entre en fusion avant de se décomposer. Il est très-soluble dans l'eau, et attire légèrement l'humidité de l'air.

Le *sel sodique*, $\dot{Na}\,\overline{Sub}$, cristallise en prismes quadrilatères. Il fond avant de se décomposer, se dissout dans parties égales d'eau froide, et attire l'humidité atmosphérique.

Le *sel ammonique*, $\dot{N}H^4\,\overline{Sub}$, cristallise en aiguilles quadrilatères déliées, agglomérées, susceptibles d'être sublimées, très-solubles dans l'eau.

Le *sel barytique*, $\dot{Ba}\,\overline{Sub}$, est pulvérulent, peu soluble, fusible par l'action de la chaleur. Il exige pour se dissoudre 59 parties d'eau froide et 16 $\frac{1}{2}$ parties d'eau bouillante.

Le *sel strontique*, $\dot{Sr}\,\overline{Sub}$, a beaucoup d'analogie avec le sel

barytique; il est soluble dans 21 parties d'eau froide et dans 12,8 parties d'eau bouillante.

Le *sel calcique*, $\dot{C}a\,\overline{S}ub$, se rapproche par ses propriétés du sel précédent. Il est soluble dans 39 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante.

Le *sel magnésique*, $\dot{M}g\,\overline{S}ub$, se dessèche en une masse pulvérulente, blanche, soluble dans parties égales d'eau froide.

Le *sel aluminique*, $\dddot{A}l\,\overline{S}ub^3$, est incristallisable et soluble. Le subérate ammonique fait naître un précipité dans une dissolution saturée d'alun.

Le *sel manganeux*, $\dot{M}n\,\overline{S}ub$, est soluble dans l'eau, et donne par la dessiccation une masse mamelonnée; le *sel zincique*, $\dot{Z}n\,\overline{S}ub$, et le *sel ferreux*, $\dot{F}e\,\overline{S}ub$, se présentent sous forme de précipités blancs; le *sel ferrique*, $\dot{F}e\,\overline{S}ub^3$, est un précipité brun; le *sel cobaltique*, $\dot{C}o\,\overline{S}ub$, est rouge.

Le *sel cuivrique* bleu verdâtre, le *sel uranique* jaune clair, et tous les deux, sont insolubles dans l'eau.

Les *sels stanneux*, *mercureux* et *argentique* sont blancs et insolubles.

Subérates plombiques. a. Le *sel neutre*, $Pb\,\overline{S}ub$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau; il devient anhydre par la dessiccation à + 100°. b. Le *soussel*, $Pb^2\,\overline{S}ub$, s'obtient en faisant digérer le sel neutre dans une solution de sousacétate plombique. Il est blanc, pulvérulent, et insoluble dans l'eau.

Les *transformations de l'acide subérique* par les corps halogènes et l'acide sulfurique n'ont pas été étudiées.

Quand on soumet à la distillation sèche un mélange d'acide subérique et de chaux caustique, il se dégage une huile volatile qui se condense en un liquide épais, d'un jaune brunâtre. Par la rectification, cette huile dégage un corps plus volatil, qu'on n'a pas examiné. En changeant de récipient, lorsque le point d'ébullition est à + 178°, on obtient une autre huile qui continue à passer, jusqu'à ce qu'il ne reste dans la cornue qu'un produit piciforme. Cette dernière huile a été découverte par *Boussingault*, qui, par l'analyse, est arrivé aux mêmes résultats que *Tilley*. *Boussingault* l'appela d'abord *subéron*, puis *hydrate de subéryle*, confor-

mément à la théorie des produits de l'huile d'amandes amères.

Le subéron est incolore, d'une odeur désagréable; il bout à + 176°. *Boussingault* trouva la densité de la vapeur = 4,392. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Le subéron se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	76,233
Hydrogène.....	14	11,082
Oxygène.....	1	12,685

Poids atomique : 788,632. En calculant la densité de la vapeur d'après la condensation des 23 volumes à 2 volumes, on obtient = 4,28635 ; le produit renferme alors $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour chaque volume de vapeur.

Transformations du subéron. Quand on laisse le subéron exposé à l'air, il absorbe de l'oxygène et s'acidifie. En absorbant 3 atomes d'oxygène, il pourrait se changer en acide subérique hydraté. Quand on le traite par l'acide nitrique, ce dernier se décompose d'abord avec beaucoup de violence, puis plus difficilement, et par l'évaporation de la liqueur acide on obtient un dépôt d'acide subérique; en continuant d'évaporer le liquide décanté, on obtient, selon *Tilley*, une quantité assez considérable d'un autre acide qui cristallise en aiguilles, mais qu'on n'a pas examiné davantage.

En traitant le subéron par du gaz chlore dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, on obtient, d'après *Tilley*, du gaz acide chlorhydrique, tandis que le subéron s'épaissit comme une huile grasse. Dissous dans l'alcool et mêlé d'hydrate potassique, il dépose du chlorure potassique; l'eau précipite, dans la solution alcoolique, un corps brun, fluide, qui ressemble au benzoate éthylique.

Acide camphorique (*Acidum camphoricum*) (1).

L'acide camphorique a été découvert par *Kosegarten*, puis étudié

(1) Consultez : *Extrait d'un mémoire sur le camphre et l'acide camphorique*, par Bouillon-Lagrange. (Annales de chimie et de physique, t. XXIII, p. 153; ibid., t. XXVII, p. 19.)

par *Bucholz*, *Dumas*, *Liebig*, *Brandes*, *Malaguti*, *Walter* et *Laurent*.

On l'obtient en traitant le camphre, dans un vase distillatoire, par 7 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,25, et remettant à plusieurs reprises l'acide distillé et le camphre sublimé dans la cornue, jusqu'à ce que la combinaison oléagineuse de camphre et d'acide nitrique cesse de nager à la surface de la liqueur, ou, en général, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz oxyde nitrique par l'action de l'acide nitrique. Si l'on opère différemment, on obtient une combinaison de camphre et d'acide camphorique, qui n'a pas les mêmes propriétés que l'acide pur, et qui entre en combinaison avec les bases sans abandonner le camphre. D'après les expériences de *Liebig*, il ne se dégage que du gaz oxyde nitrique pendant la formation de l'acide camphorique; mais il ne se produit point d'acide carbonique, et toute l'opération se réduit à combiner le camphre avec une certaine quantité d'oxygène. Pendant le refroidissement de l'acide nitrique, l'acide camphorique se dépose en cristaux, que l'on purifie en les dissolvant à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et saturant la solution par du carbonate potassique; on enlève ainsi le camphre.

On concentre la liqueur filtrée par l'évaporation, et on la mêle avec un excès d'acide nitrique : l'acide camphorique se dépose par le refroidissement. On le lave avec un peu d'eau froide, et on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante. Les

Sur l'acide camphorique, etc., par Bucholz. (Nouveau journal de Gehlen, t. IX, p. 332.)

Monographie de l'acide camphorique, par Rud. Brandes. (Journal de Schweigger, t. XXXVIII, p. 269.)

Sur la composition de l'acide camphorique, etc., par Liebig. (Annales de Poggendorff, t. XX, p. 4.)

Sur l'acide camphorique, par Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXIII, p. 207.)

Sur la composition de l'acide camphorique, etc., par Malaguti. (Annales de chimie et de physique, t. LXIV, p. 151.)

Recherches sur l'acide camphorique, etc., par Ph. Walter. (Annales de chimie et de physique, t. LXXIV, p. 38; t. LXXV, p. 242; ibid., 3e série, t. V, p. 187. — *Sur l'acide sulfocamphorique*, ibid., t. IX, p. 177.)

Note sur un nouvel acide dérivé du camphogène, par Delalande (Annales de physique et de chimie, 3e série, t. I, p. 368.)

Observations sur le travail précédent, par Gerhardt et Cahours. (Ibid., p. 372.)

(*Note du traducteur.*)

cristaux ainsi obtenus sont de l'acide camphorique hydraté.

Cet acide peut s'obtenir anhydre à l'état isolé; il fut ainsi préparé d'abord par *Malaguti* et *Laurent*. L'acide hydraté, parfaitement desséché à l'air, fond quand on le chauffe à + 70°; chauffé avec précaution au-dessus de cette température, il perd de l'eau, et se volatilise, avec les vapeurs d'eau, sous forme d'une huile solidifiable. Si l'acide est pur, il ne reste dans la cornue qu'une mince couche de charbon. L'acide qui passe se sépare de son eau, et ne s'y recombine pas immédiatement. On le dissout dans l'alcool anhydre bouillant, où il cristallise par refroidissement. On obtient aussi l'acide camphorique anhydre en soumettant à la distillation du bicamphorate éthylique, formé de 1 atome de camphorate éthylique et de 1 atome d'acide camphorique hydraté; l'oxyde éthylique est décomposé en s'unissant aux éléments de l'eau basique de l'acide pour former de l'alcool, et l'acide devenu anhydre passe, mêlé avec une partie de camphorate éthylique non décomposé, en offrant l'aspect d'une matière butyreuse. Quand on dissout le mélange dans de l'alcool anhydre bouillant, l'acide anhydre se dépose par le refroidissement, tandis que le camphorate éthylique reste en dissolution.

L'*acide camphorique anhydre*, dissous dans l'alcool anhydre, cristallise par l'évaporation spontanée, suivant *Laurent*, en prismes à base rhomboïdale, dont les arêtes obtuses sont remplacées par de larges faces, qui donnent aux cristaux l'aspect de prismes aplatis à six pans. Les cristaux sont quadrilatères; les deux faces correspondant aux arêtes aiguës sont rhomboïdales, tandis que les deux autres sont triangulaires. L'acide camphorique anhydre a peu de saveur; mais, au bout de quelques instants, il irrite la gorge. Il ne réagit pas immédiatement sur le papier humide de tournesol. Il est volatil, et commence à + 120° à se sublimer en aiguilles blanches; il fond à + 217° en un liquide incolore, qui entre en ébullition à + 270°, et distille sans résidu. L'acide sublimé a une densité de 1,194. A + 20°,5, il devient très-électrique par le frottement.

Il est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout davantage dans l'eau bouillante, où il se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux anhydres. Bouilli pendant plusieurs heures en dissolution dans l'eau, il passe, quoique lentement, à l'état d'acide hydraté. Le même changement a lieu quand on le laisse longtemps en contact

avec l'eau. Dissous dans un alcali caustique et précipité par un acide, il devient aussitôt hydraté. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool froid que dans l'eau ; il se dissout en très-grande quantité dans l'alcool bouillant, et cristallise par le refroidissement. Il est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool. La solution alcoolique de l'acide anhydre n'a donc pas de précipité pour l'acétate plombique ou cuivrique ; elle ne donne pas non plus de précipité avec le nitrate argentique, tandis que tous ces sels sont précipités par l'acide hydraté.

D'après les analyses concordantes de *Malaguti* et *Laurent*, l'acide camphorique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	65,978
Hydrogène.....	14	7,673
Oxygène.....	3	26,349

Poids atomique : 1138,56 ; formule : $C^{10} H^{14} O^3 = \bar{C}a$. Le camphre se compose de $C^{10} H^{16} O$. La formation de l'acide camphorique repose sur l'oxydation de 2 atomes d'hydrogène et l'absorption de 2 atomes d'oxygène : 1 atome de camphre réduit par conséquent 1 atome d'acide nitrique pour former de l'oxyde nitrique.

L'*acide hydraté*, dissous dans l'eau bouillante, se dépose, par refroidissement, en petites écailles ou aiguilles incolores et transparentes. Il a une saveur acide, suivie d'un arrière-goût amer. Chauffé à + 70°, il fond sans perdre d'eau, et se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. Il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'eau bouillante.

D'après les expériences de *Brandes*, 100 parties d'eau dissolvent, à 96°, 12 parties d'acide ; à 90° = 10,13 ; à 82°,5 = 5,29 ; à 62°,5 = 5,29 ; à 50° = 2,46 ; à 37°,5 = 1,63 ; à 25° = 1,46 ; à 12°,5 = 1,13. L'acide camphorique se dissout beaucoup mieux dans l'alcool, car 100 parties de ce liquide dissolvent, à 62°,5, 121 parties d'acide ; et, à la température ordinaire, il en retient de 106 à 115 parties. 100 parties d'éther à + 9° dissolvent 65 parties d'acide camphorique. Celui-ci se dissout aussi dans l'huile de térébenthine chaude ; mais, pendant le refroidissement, la majeure partie de l'acide cristallise.

Le poids atomique de l'acide camphorique hydraté est 1251,04, et il renferme 8,991 pour cent d'eau.

Camphorates. En traitant le camphre par l'acide nitrique, il se forme une matière oléagineuse qui surnage le liquide; c'est, selon toute apparence, une combinaison de l'acide camphorique avec le camphre, formant peut-être des sels particuliers différents des camphorates purs. *Bouillon-Lagrange*, qui les a examinés le premier, a trouvé que les camphorates alcalins et le camphorate barytique étaient très-peu solubles dans l'eau. Mais, selon *Liebig*, ces sels étaient des combinaisons de l'acide contenant du camphre avec les bases. *Brandes* a ensuite étudié les camphorates formés par l'acide camphorique, qui certainement n'était pas d'une pureté absolue. Les camphorates ont, selon *Brandes*, une saveur amère, légèrement aromatique.

Camphorate potassique, $\dot{K}\,\overline{C}a$. On l'obtient en saturant l'acide camphorique par la potasse, et évaporant le sel jusqu'à cristallisation. Si on emploie pour saturer la potasse de l'acide anhydre, le sel cristallise en lamelles larges et nacrées. Avec l'acide hydraté, on l'obtient en aiguilles fines, réunies par groupes. Du reste, l'un et l'autre produit ont les mêmes propriétés, et sont déliquescents à l'air. Le sel renferme de l'eau de cristallisation; chauffé, il s'y fond, et se prend en masse par le refroidissement.

Le *camphorate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{C}a$, est beaucoup plus soluble que le sel potassique; il cristallise en excroissances mamelonnées, qui attirent rapidement l'humidité de l'air.

Camphorates ammoniques. a. Le *sel neutre*, $\dot{A}m\,\overline{C}a$, s'obtient quand on sature l'acide camphorique solide hydraté par du gaz ammoniac sec. La masse s'échauffe, et, quand elle est froide, on enlève l'excès d'ammoniaque par un courant d'air sec à + 100°. C'est une masse saline blanche, soluble dans l'eau, et qui, dans une solution concentrée, cristallise en aiguilles.

b. Le *sesquicamphorate*, $2\,\dot{A}m\,\overline{C}a + \dot{H}\,\overline{C}a$, se produit, quand on évapore la solution du sel précédent jusqu'à un certain degré de concentration; il cristallise, par refroidissement, en petits prismes contenant 10 atomes d'eau de cristallisation, dont 9 atomes s'en vont à + 100°.

Le *camphorate barytique*, $\dot{B}a\,\overline{C}a$, cristallise en aiguilles déliées

ou en paillettes. 100 parties d'eau à 19° dissolvent 55 $\frac{3}{4}$ parties de ce sel.

Le *camphorate strontique*, $\dot{S}r\,\overline{C}a$, cristallise en petites paillettes. Il est encore plus soluble que le sel précédent.

Le *camphorate calcique* cristallise en grands prismes quadrilatères, obliques. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide, et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante. Il contient 8 atomes ou 36 pour cent d'eau de cristallisation.

Le *camphorate magnésique*, $\dot{M}g\,\overline{C}a$, est très-soluble; il cristallise en grands prismes quadrilatères, à deux faces plus larges, et à sommet dièdre. Il attire l'humidité de l'air, et exige pour sa dissolution 6 $\frac{1}{2}$ parties d'eau froide et environ 50 parties d'alcool anhydre froid.

Le *camphorate manganeux*, $\dot{M}n\,\overline{C}a$, est très-soluble, et cristallise en petites paillettes.

Le *camphorate ferrique*, $\dddot{F}e\,\overline{C}a^3$, se présente sous forme d'un précipité rouge brun, volumineux.

Le *camphorate niccolique*, $\dot{N}i\,\overline{C}a$, est vert et peu soluble.

Les *camphorates zincique, plombique, stanneux, argentique* et *mercureux*, sont des précipités blancs.

Le *camphorate cuivrique*, $\dot{C}u\,\overline{C}a$, est un précipité vert, qui, chauffé lentement, devient d'abord bleu et repasse ensuite au vert, après quoi il devient noir et se décompose.

Le *camphorate uranique*, $\dddot{U}\,\overline{C}a^3$, est jaune et insoluble.

Le *camphorate platinique*, $\ddot{P}t\,\overline{C}a^2$, est jaune et peu soluble.

Transformations de l'acide camphorique. 1° On n'a pas étudié l'action des *corps halogènes. Malaguti* a constaté seulement que le camphorate éthylique, soumis à l'action du chlore, se modifie profondément.

2° L'*acide sulfurique* exerce sur l'acide camphorique une action remarquable. L'acide camphorique hydraté, réduit en poudre fine, se dissout, sans altération, dans l'acide sulfurique concentré, et il peut en être précipité par l'eau. Quand on chauffe la solution jusqu'à + 65°, il s'établit un dégagement si violent de gaz, que la masse déborde, si on ne l'entoure pas d'un mélange réfrigérent. Il se produit en même temps un acide sulfurique copulé, découvert par *Walter*.

Acide camphosulfurique (acide sulfocamphorique). Le meilleur moyen de le préparer consiste à remplir un vase jusqu'à moitié d'acide sulfurique, et à y dissoudre du camphre en petits morceaux, en agitant continuellement le mélange. Il faut pour cela employer de l'acide sulfurique suffisamment concentré et en grand excès. L'acide sulfurique fumant est moins propre à cela, parce qu'il détermine facilement un dégagement d'acide sulfureux. On introduit ensuite le vase dans un bain, dont la température ne doit pas dépasser + 65°. Portée à un certain degré de chaleur, la masse dégage du gaz oxyde carbonique sans mélange de gaz acide carbonique et de gaz acide sulfureux, et ce dégagement dure environ une heure. La solution se colore en vert ou en brun, par suite d'une décomposition partielle que subit l'acide camphorique. On étend l'acide en le versant goutte à goutte dans un grand excès d'eau, et on abandonne la liqueur pendant quelques jours au repos ; il se dépose de l'acide camphorique inaltéré et un corps vert. On filtre la liqueur éclaircie, et on l'évapore dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, qu'il faut renouveler de temps en temps. L'acide copulé se dépose en cristaux verts, ressemblant à un sel de cuivre, et souillés du corps vert mentionné, qu'il est difficile d'enlever complétement. On décante l'eau mère, qui renferme de l'acide sulfurique, et on dessèche les cristaux sur une brique bien cuite ou sur du papier brouillard gris. On les brise ensuite en morceaux, pour les dépouiller de l'acide sulfurique qui pourrait s'y trouver emprisonné; on les dissout dans de l'alcool concentré, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Après avoir fait égoutter l'eau mère qui reste, on redissout les cristaux dans l'eau, et on les décolore par des cristallisations répétées. On les dissout dans l'eau, et on évapore la solution au bain-marie, jusqu'à consistance suffisante pour les redissoudre. On fait égoutter sur du papier les cristaux ainsi obtenus, et on les dessèche à l'air.

On devrait s'assurer si la méthode la plus facile pour obtenir l'acide en cristaux incolores ne consisterait pas à saturer l'acide brut par du carbonate plombique, à évaporer la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et à l'introduire goutte à goutte dans de l'alcool; le sel plombique se précipite, on le lave avec de l'alcool, et on le décompose par de l'acide sulfurique : l'acide sulfocamphorique cristallise mieux dans une eau mère contenant un peu d'acide sulfurique libre.

L'acide sulfocamphorique cristallise en prismes à six pans, incolores, d'une saveur fortement acide, qui agace les dents. Chauffé sur une lame de platine, il fond entre + 160° et + 165°, en devenant rouge; au-dessus de cette température, il se volatilise sous forme d'un anneau blanc, abondant, sans résidu. Il est très-soluble dans l'eau. Les fragments de l'acide tant cristallisé qu'anhydre s'agitent à la surface du liquide, à peu près comme le butyrate barytique. L'acide sulfocamphorique est soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther; il se dissout peu dans l'essence de térébenthine chaude, et est insoluble dans l'acide carbonique. Il se dissout sans altération dans l'acide nitrique, qui ne se décompose pas même à la température de l'ébullition. L'acide chlorhydrique le dissout peu à froid; il le dissout un peu plus à chaud.

L'acide sulfocamphorique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	9	46,174
Hydrogène..	14	5,966
Oxygène.	2	13,660
Acide sulfurique	1	34,200

Poids atomique : 1464,19; formule : $\dddot{S} + C^9 H^{14} O^2$. En comparant la composition de la copule avec celle de l'acide camphorique, on voit que la première renferme 1 atome de carbone et 1 atome d'oxygène de moins que ce dernier. Il est donc évident que, par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique, il se sépare 1 atome d'oxyde carbonique, servant à la formation de la copule. Les matières colorantes qui se forment en même temps résultent de la destruction simultanée de l'acide camphorique.

L'acide sulfocamphorique cristallisé renferme 3 atomes d'eau, dont 2 atomes ou 12,48 pour cent s'en vont dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Le troisième atome, qui sert d'eau basique à l'acide sulfurique, n'est remplaçable que par un autre oxyde. L'acide hydraté, $\dot{H}\dddot{S} + C^9 H^{14} O^2$, a pour poids atomique 1576,67, et il renferme 7,134 pour cent d'eau.

Les *sulfocamphorates* sont très-stables; ils supportent l'ébulli-

tion sans perdre une trace d'acide sulfurique. Leur composition peut s'exprimer par $\dot{R}\,\dddot{S} + C^9 H^{14} O^2$.

Le *sulfocamphorate potassique* s'obtient le mieux en saturant une solution alcoolique d'acide sulfocamphorique avec une solution d'hydrate potassique dans l'alcool : le sel se dépose peu à peu sous forme d'aiguilles fines. Il est anhydre, d'une saveur piquante, fraîche et amère ; il est parfaitement neutre, et très-soluble dans l'eau ; les fragments qui restent se meuvent à la surface, comme l'acide. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sulfocamphorate ammonique* s'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation ; il perd facilement de l'ammoniaque, et a une réaction acide ; il est assez soluble dans l'eau, et se dissout un peu dans l'alcool.

Le *sulfocamphorate barytique* ne s'obtient pas tout à fait pur quand on sature l'acide brut par le carbonate barytique : il ne cristallise pas en se mêlant à des matières étrangères. Il faut donc employer de l'acide pur. Ce sel se réduit, par la dessiccation, en une matière gommeuse ; il est incolore, d'une saveur désagréable, fortement saline et un peu sucrée. Il ne contient pas d'eau de combinaison ; il est très-soluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool.

Le *sulfocamphorate plombique* ressemble au sel précédent ; sa saveur est légèrement sucrée ; il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le *sulfocamphorate cuivrique* cristallise en mamelons verts, et contient 2 atomes d'eau de cristallisation.

En traitant le sulfate cuivrique par le sulfocamphorate barytique, on obtient un sel double, dont la solution peut être évaporée, sans altération, dans le vide ; mais, évaporée à l'air, elle dépose du sulfate barytique.

Le *sulfocamphorate argentique* est soluble, mais moins que les sels précédents ; sa solution donne, par l'évaporation, une croûte cristalline qui ne contient pas d'eau de combinaison. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant.

Transformations de l'acide sulfocamphorique. Quand on fait arriver du *gaz chlore* dans une solution d'acide sulfocamphorique, il se dépose un corps oléagineux qui renferme du chlore. Le

brôme détermine un changement analogue; l'*iode* est sans action.

L'*acide sulfurique concentré* ne dissout qu'une petite quantité d'acide sulfocamphorique à froid; mais il le dissout à + 60°, et si on élève ensuite la température, la copule se décompose, et l'acide noircit. L'acide sulfurique anhydre colore l'acide camphorique en rouge sanguin, en même temps qu'une partie de la copule se décompose.

3. *Action de l'ammoniaque.* L'acide camphorique anhydre ne se combine pas au gaz ammoniac, avec lequel on le laisse simplement en contact; mais il y a, suivant *Malaguti*, réaction quand on le distille dans un courant de gaz ammoniac: l'acide camphorique se condense en un liquide jaunâtre, solidifiable en une masse transparente qui se dissout dans l'eau, et plus encore dans l'alcool. On ne l'a pas examiné davantage; mais c'est là probablement l'amide de l'acide camphorique, $= \mathrm{N\,H^3} + \mathrm{C^{10}\,H^{14}\,O^2}$.

Acide camphamique. Laurent a montré qu'en dissolvant de l'acide camphorique anhydre dans de l'alcool absolu, et faisant arriver dans cette solution, jusqu'à saturation, du gaz ammoniac sec, on obtient du camphorate ammonique, copulé avec l'amide de l'acide camphorique, c'est-à-dire du camphamate ammonique. En dissolvant ce sel dans une assez grande quantité d'eau, et traitant la solution jusqu'à saturation de l'oxyde ammonique par l'acide chlorhydrique, on voit, à une douce chaleur, l'acide camphamique se déposer en cristaux, que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool aqueux : on obtient ainsi des acides plus gros. — Quand on décompose une solution concentrée de camphamate ammonique par l'acide chlorhydrique, l'acide camphamique se dépose sous forme d'une masse épaisse, visqueuse, qui ne durcit qu'au bout de quelque temps. Redissous dans de l'alcool aqueux, il se dépose en cristaux.

L'acide camphamique est incolore, et cristallise en gros prismes, transparents, rectangulaires, à sommet dièdre, dont les arêtes sont de 114° 30′. Il est fusible, et cristallise, par le refroidissement, partiellement en cristaux rhomboédriques. La partie qui ne cristallise plus se solidifie en une masse vitreuse transparente, après avoir éprouvé une altération sur laquelle nous allons revenir. L'acide revêt la forme rhomboédrique, lors même qu'on laisse tomber brusquement une goutte de la solution saturée dans de l'eau tiède. En l'examinant sous le microscope, on

voit bientôt les arêtes obtuses se tronquer, pendant que le rhomboèdre s'allonge dans cette direction. L'acide camphamique est peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus soluble dans l'eau chaude. Il est bien plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

D'après l'analyse de *Laurent*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	20	60,346
Hydrogène.....	34	8,522
Nitrogène.....	2	7,032
Oxygène.....	6	24,100

A ce résultat correspond parfaitement la formule $\dot{H}\ C^{10} H^{14} O^{2} + \dot{N}H^{2}\ C^{10} H^{14} O^{2}$, ou 1 atome d'acide camphorique hydraté, copulé avec 1 atome d'amide de l'acide camphorique. La formule empirique de l'acide anhydre est $C^{20} H^{32} N^{2} O^{5}$, et son poids atomique, 2377,14. L'acide hydraté a pour poids atomique 2489,62, et il renferme 4,518 pour cent d'eau.

Les *camphamates* diffèrent des camphorates en ce qu'ils ne donnent pas de précipités avec les solutions des sels plombique, cuivrique et argentique. Cette circonstance porta d'abord *Malaguti* à considérer le camphamate ammonique, qu'il venait de découvrir, comme un camphorate contenant un acide isomérique; mais *Laurent* montra ensuite la composition exacte du sel et de son acide. On n'a jusqu'à présent obtenu qu'un petit nombre de camphamates, dont la formule générale est $\dot{R}\ C^{10} H^{14} O^{2} + \dot{N}H^{2}\ C^{10} H^{14} O^{2}$.

Le *camphamate ammonique* s'obtient en dissolvant l'acide camphorique anhydre dans une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque caustique ou de carbonate ammoniacal, et évaporant la solution à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse: au bout de quelques jours, elle se prend en une masse cristalline, d'une saveur amère et un peu acide. Le camphamate ammonique contient 1 atome d'eau; sa composition est donc isomère avec celle de 2 atomes de camphorate ammonique. Il fond à + 100°, et se dissout dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Le *camphamate plombique* est soluble dans l'eau et peu soluble

dans l'alcool ; on peut donc le préparer en versant goutte à goutte une solution alcoolique d'acétate plombique dans une solution alcoolique de camphamate ammonique ; mais il faut avoir soin que les liqueurs soient bouillantes, et qu'on ne décompose pas la totalité du dernier sel. Par le refroidissement, le sel plombique se dépose en aiguilles cristallines ; on les lave dans une petite quantité d'alcool concentré, qui en dissout un peu.

Le *camphamate argentique* est soluble dans l'eau, et se prépare comme le sel plombique. Par le refroidissement, il se dépose une matière gélatineuse qui offre, sous le microscope, l'aspect d'un tissu de longues aiguilles fines.

Transformations de l'acide camphamique par la chaleur. Quand on chauffe l'acide camphamique ou le camphamate ammonique à + 150° ou 160°, et qu'on le maintient à cette température, l'acide libre perd de l'eau, tandis que le camphamate ammonique perd tout à la fois de l'eau et de l'ammoniaque ; il reste une masse fondue, et sans laisser de charbon. Par le refroidissement, cette masse prend un aspect transparent et vitreux. Ce corps est l'imide de l'acide camphorique ; il a été découvert et décrit par *Laurent.*

La *camphimide* est un corps volatil qui distille à une température élevée, et se condense en partie sous forme de poudre. Cette poudre, vue sous le microscope, offre des cristaux en fougères. Par le refroidissement brusque d'une solution alcoolique saturée à chaud, la camphimide se dépose en cristaux semblables, tandis que, par une évaporation spontanée, elle cristallise en longues lamelles sex-latérales. Par l'évaporation de sa solution dans l'alcool aqueux, elle reste sous forme d'une masse transparente, gommeuse, légère, qui, au bout de vingt-quatre heures, devient mamelonnée et opaque. Quand on mêle sa solution alcoolique avec de l'hydrate potassique, et qu'on la fait bouillir, il se dégage de l'ammoniaque. La camphimide se dissout, à une douce chaleur, dans l'acide sulfurique concentré ; et l'eau l'en précipite sous forme d'une masse blanche, cristalline, qui présente, sous le microscope, des pyramides à six faces, groupées par six.

La camphimide se compose, d'après *Laurent,* de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	5205	66,3415
Hydrogène.....	30	8,266
Nitrogène.....	2	7,730
Oxygène.....	4	17,663

En comparant cette formule avec celle de l'acide camphamique, on trouve que ce dernier a perdu, outre l'atome d'eau basique, 4 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène, qui s'en vont à l'état de 2 atomes d'eau. Le sel ammonique a perdu 1 atome d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque, qui forment ensemble l'oxyde ammonique.

Quelle que soit sa composition rationnelle, ce corps appartient évidemment à la classe des imides. On peut le considérer, soit comme une combinaison de l'acide camphorique anhydre avec la camphimide (la partie de l'acide uni à l'imide ayant perdu 2 atomes d'oxygène), $= \overline{N}H\ C^{10}H^{14}O + C^{10}H^{14}O^3$, soit comme une combinaison de 1 équivalent d'imide avec 2 atomes du même corps, qui, dans l'acide camphamique, se trouve uni à l'amide, $= \overline{N}H + 2C^{20}H^{14}O^3$. Nous avons vu précédemment un cas tout à fait analogue dans l'opiammon.

Acide térébique (*Acidum terebicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Bromeis*, et examiné en détail par *Rabourdin*. On l'obtient en chauffant l'essence de térébenthine ou la colophane avec l'acide nitrique, jusqu'à ce que l'huile ou la résine ait disparu. L'action de l'acide nitrique est d'abord très-violente, et la masse déborde facilement ; puis l'action devient plus lente, et il faut, pendant plusieurs jours, cohober le liquide distillé. Après que tout s'est dissous, on étend la solution d'eau pour séparer une partie de la résine non convertie en acide, et on évapore, au bain-marie, jusqu'à siccité. Par la redissolution dans l'eau, il se sépare encore un peu de résine. La liqueur, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, dépose, au bout de quelques

(1) Voyez : *De l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine*, par S.-M. Rabourdin. (Journal de pharmacie, nouv. sér., t. VI, p. 185.)

semaines, dans un endroit frais, l'acide térébique en petits cristaux brillants, que l'on lave avec un peu d'eau froide.

Rabourdin prescrit de chauffer de l'acide nitrique ordinaire jusqu'à + 60°, et d'ajouter ensuite l'essence de térébenthine par petites portions successives : l'acide se détruit avec une telle violence, que des gouttelettes huileuses se décomposent avec production de feu et de lumière. On continue l'addition de l'essence de térébenthine ; mais il faut avoir soin que l'acide nitrique se trouve toujours en excès : l'essence se résinifie et se sépare. On fait ensuite bouillir le mélange jusqu'à dissolution de la résine, en y ajoutant souvent un peu plus d'acide nitrique. Après le refroidissement, on étend la liqueur d'eau, qui dépose de l'acide oxalique ; après quoi on déverse l'eau mère et on la mêle avec de l'eau, qui sépare encore une petite quantité de résine. La liqueur filtrée donne, par une nouvelle évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, une quantité abondante d'acide térébique cristallisé. S'il ne se forme pas de cristaux, on évapore le liquide sirupeux avec son volume d'acide nitrique, et on l'évapore de nouveau jusqu'à cristallisation. On laisse égoutter les cristaux, on les lave avec un peu d'eau froide, et on les dissout dans l'eau bouillante, où ils se déposent incolores. Il faut répéter cette opération à plusieurs reprises.

L'acide térébique cristallise, dans le premier liquide sirupeux brun, sous forme de très-petits cristaux, qui ont les faces très-brillantes et forment des prismes à quatre pans, à sommet obliquement tronqué. Dans une solution alcoolique, il cristallise, par évaporation spontanée, en prismes droits, rectangulaires, à sommet tétraèdre, ou quelquefois en octaèdres cunéiformes.

L'acide térébique est incolore ; sa saveur est franchement acide ; il fond à + 200°, et peut être distillé à une température plus élevée, en se transformant en acide pyrotérébique. Très-peu soluble dans l'eau froide, il se dissout bien mieux dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

D'après les analyses concordantes de *Bromeis* et de *Rabourdin*, l'acide térébique anhydre, en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	56,420
Hydrogène.....	18	6,026
Oxygène.....	7	37,554

Poids atomique : = 1864,00. L'acide cristallisé a pour formule : $\dot{H} + C^{14} H^{18} O^{7}$; pour poids atomique, 1976,48 ; et il renferme 5,691 pour cent d'eau.

Térébates. L'acide térébique forme des sels très-solubles avec la plupart des bases. Les térébates alcalins ne donnent aucun précipité avec les sels terreux et métalliques énumérés, à l'exception des sels ferriques, qu'ils précipitent en rouge brun. On n'a encore examiné que les deux sels suivants:

Térébate plombique. On l'obtient en dissolvant du carbonate plombique dans l'acide térébique jusqu'à saturation. Le sel cristallise en choux-fleurs dans une solution évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Il est très-soluble dans l'eau, et a une saveur acide. Sa solution dissout une plus grande quantité d'oxyde plombique, en donnant naissance à un soussel plombique soluble dans l'eau, ayant une réaction alcaline, et qui cristallise encore plus difficilement que le sel neutre.

Térébate argentique. On l'obtient en saturant l'acide térébique dans le carbonate plombique. Dans la solution, évaporée à chaud, il se dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles quadrilatères. Il est beaucoup moins soluble que le sel plombique; de manière que, par voie de double décomposition, on peut, dans une solution concentrée, le précipiter sous forme d'un magma blanc. Le térébate argentique est anhydre, et noircit promptement à la lumière.

Les *transformations de l'acide térébique* n'ont guère été étudiées. L'acide térébique noircit quand on le dissout dans l'acide sulfurique concentré. Par la distillation sèche, il se change en acide pyrotérébique.

Acide pyrotérébique (*Acidum pyroterebicum*).

Cet acide fut découvert et analysé par *Rabourdin*. Chauffé dans un vase distillatoire, l'acide térébique bout un peu au-dessus de

+ 200°; il développe du gaz acide carbonique, et distille, presque sans résidu, à l'état d'acide pyrotérébique. Le liquide distillé renferme encore un peu d'acide térébique non décomposé, dont on le dépouille par la rectification.

L'acide pyrotérébique est un liquide incolore, oléagineux, réfractant fortement la lumière, et doué d'une odeur d'acide butyrique. Sa saveur est brûlante, éthérée, et laisse sur la langue une tache blanche. Son poids spécifique est 1,01, et son point d'ébullition au-dessus de + 200°. Il ne s'altère pas à l'air, et exige, pour se dissoudre, 25 parties d'eau froide; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. En général, il a beaucoup d'analogie avec les acides gras, volatils.

L'acide pyrotérébique anhydre se compose de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	68,615
Hydrogène.....	18	8,550
Oxygène.....	3	22,835

Poids atomique : 1313,76. L'acide liquide a pour formule: $\dot{H} + C^{12} H^{18} O^{3}$; pour poids atomique, 1426,24, et il renferme 7,886 pour cent d'eau.

En comparant la composition de cet acide avec celle de l'acide pyrotérébique, on trouve que 1 atome du dernier perd 2 atomes de carbone et 4 atomes d'oxygène, en se changeant en 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'acide pyrotérébique.

Les *pyrotérébates* n'ont pas encore été étudiés. L'acide pyrotérébique a, comme l'acide térébique, de la tendance à former, avec la plupart des bases, des sels solubles; les solutions métalliques, quelque peu étendues, ne sont donc pas précipitées par le pyrotérébate potassique. Les solutions concentrées donnent des précipités de térébates plombique et argentique. Le premier perd de l'acide par le lavage, et se change en un sel basique; le dernier noircit promptement à la lumière du jour.

Acide draconique (*Acidum draconicum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1840, par *Laurent*, au moyen de

(1) Voyez : *Recherches sur l'huile d'estragon*, par Laurent. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XIII, p. 551.)

l'huile volatile d'estragon (*artemisia dracunculus*). Plus tard, *Cahours* découvrit que la partie solide de l'huile d'anis, traitée par l'acide nitrique, donne l'*acide anisique*. Il pensa que cet acide ne diffère, quant à sa composition, de l'acide draconique que par 1 équivalent d'hydrogène. Mais *Gerhardt* a démontré que l'un et l'autre acide ont la même composition, et qu'ils jouissent aussi des mêmes propriétés.

L'acide nitrique n'attaque guère l'huile d'estragon ; mais, par une faible élévation de température, l'action peut devenir si violente que la masse déborde. Le mieux est donc de mêler l'huile, dans une cornue, avec très-peu d'eau, et de la traiter par trois fois son poids d'acide nitrique ordinaire. Après l'action de cet acide, l'huile se solidifie et se boursoufle, en donnant quelques points cristallins. On enlève l'acide nitrique par l'eau, et on traite la résine par un excès d'ammoniaque caustique étendue et bouillante. On peut traiter le résidu non dissous par une nouvelle quantité d'acide nitrique.

La liqueur ammoniacale est brune, et renferme trois acides presque insolubles dans l'eau, ainsi qu'une résine. On l'évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. La résine perd par là l'ammoniaque qui la tenait en dissolution, et l'eau qu'on y ajoute dissout les sels ammoniques. Si ces derniers ont été détruits par une concentration trop forte, il faudra y ajouter une nouvelle quantité d'ammoniaque, et continuer l'évaporation avec plus de ménagement. On fait bouillir le résidu dans l'eau, et on sépare la résine par le filtre : pour empêcher que celle-ci ne reste, en petite quantité, en dissolution, on répète l'évaporation, et on y ajoute du cyanure ferroso-ferrique. On sépare les sels ammoniques formés par les acides qui ont pris naissance, en les faisant cristalliser à différentes reprises dans l'eau, l'alcool et l'éthér.

Pendant l'évaporation de la solution aqueuse, il se dépose une grande quantité de tables rhomboïdales. Si, au lieu de ces cris-

Sur la série draconique, par A. Laurent. (Revue scientifique, juillet 1842.)

Recherches chimiques sur l'essence de valériane et l'essence d'estragon, par Ch. Gerhardt. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. VII, p. 275.)

Recherches chimiques sur les essences de fenouil, de badiane et d'anis, par Aug. Cahours. (Annales de chimie et de physique, 2e série, t. II, p. 274.)

(*Note du traducteur.*)

taux, on obtient des aiguilles, la liqueur renferme de l'acide libre, et on la sature par l'ammoniaque; puis on dissout le sel, et on le fait cristalliser. Le même sel se dépose; si l'on emploie l'alcool comme dissolvant. Les tables rhomboïdales sont du draconate ammonique, que l'on purifie par des cristallisations répétées.

Pour en séparer l'acide, on dissout le sel dans un mélange bouillant d'alcool et d'eau, et on ajoute à la solution une quantité suffisante d'acide nitrique. Par le refroidissement, l'acide draconique cristallise en aiguilles que l'on purifie en les sublimant, et les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool.

Suivant *Cahours*, on obtient l'acide draconique en traitant le stéaroptène d'anis (c'est-à-dire la partie solide cristallisée de l'huile d'anis, de l'huile de fenouil ou de l'huile d'anis étoilé) par l'acide nitrique faible bouillant, de 1,2 poids spécifique. Il se forme en même temps un produit intermédiaire, sur lequel nous reviendrons à l'histoire de l'huile d'anis, et qui surnage la liqueur. On continue l'ébullition jusqu'à ce que ce produit ait disparu; par le refroidissement de la liqueur, l'acide draconique se dépose coloré. Le meilleur moyen de l'obtenir pur et incolore consiste à le sublimer à une douce chaleur, après l'avoir dépouillé de toute trace d'eau mère. On le purifie aussi par voie humide, en le combinant avec de l'ammoniaque, et faisant cristalliser le sel ammonique jusqu'à décoloration; on le redissout ensuite dans l'eau chaude, et on sursature la liqueur par de l'acide nitrique.

L'acide draconique cristallise en longs prismes incolores, brillants, rhomboïdaux, dont les angles sont de 114° et 66°. Il est insipide, inodore, fond à + 175°, et se solidifie en une masse aciculaire. Il est sublimable en aiguilles d'un blanc de neige, qui ont la même forme que celles produites par voie humide. Il est inflammable à l'air, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; la solution rougit le papier de tournesol.

L'acide draconique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	67,174
Hydrogène.....	14	4,882
Oxygène.....	5	27,944

Poids atomique : 1789,28. L'acide cristallisé est $\dot{H} + C^{16}H^{14}O^{5}$; il a pour poids atomique 1901,76, et il renferme 5,915 pour cent d'eau.

L'acide draconique prend naissance quand l'huile d'estragon ou le stéaroptène d'anis, qui sont isomères $= C^{20}H^{24}O^{2}$, perdent 4 atomes de carbone et 10 atomes d'hydrogène par l'oxydation, et absorbent 3 atomes d'oxygène, sans qu'il y ait formation d'acide carbonique. 4 atomes de stéaroptène donnent naissance à 5 atomes d'acide draconique, lorsqu'on déduit 26 atomes d'hydrogène et qu'on ajoute 17 atomes d'oxygène.

Draconates. Ces sels sont, la plupart, solubles comme les térébates. Les draconates terreux et métalliques, obtenus par voie de double décomposition, se précipitent dans des solutions concentrées ; mais ils se dissolvent dans l'eau bouillante, et se déposent par le refroidissement. Leur composition s'exprime par la formule générale : $\dot{R} + C^{16}H^{14}O^{5}$. En solution aqueuse, l'acide draconique est précipité par des acides plus forts.

Le *draconate potassique* cristallise en prismes rhomboïdaux ou en tables hexagonales.

Le *draconate sodique* cristallise en aiguilles.

Le *draconate ammonique* cristallise en tables appartenant à un prisme droit à base rhomboïdale de 84°. Ce sel est anhydre, et laisse, dans le vide, entre + 80° et 99°, de l'acide draconique libre. Suivant *Cahours*, il cristallise, par évaporation spontanée, en beaux cubes, semblables à ceux du sel marin ; mais ils deviennent opaques à l'air : on ignore s'ils perdent ainsi de l'eau.

Le *draconate barytique* est très-peu soluble, et ne se précipite qu'au bout de quelques minutes, en lamelles rhomboïdales.

Le *draconate strontique* cristallise en lamelles rectangulaires à six côtés.

Le *draconate calcique* se précipite sur-le-champ dans une liqueur concentrée ; en solution étendue, il cristallise d'abord en aiguilles, puis en lames rectangulaires.

Le *draconate magnésique* ne se précipite pas.

Le *draconate aluminique* se dépose, dans une solution étendue, sous forme d'aiguilles fines, brillantes.

Le *draconate manganeux* se dépose peu à peu en cristaux.

Le *draconate ferreux* forme des aiguilles jaunes, microscopiques.

Le *draconate zincique* est un précipité blanc.

Les *draconates cobaltique* et *niccolique* ne se précipitent pas.

Le *draconate cuivrique* est un précipité blanc bleuâtre.

Les *draconates plombique*, *mercurique* et *argentique* se déposent, dans une liqueur chaude, sous forme d'aiguilles fines, microscopiques.

Transformations de l'acide draconique. 1. *Action de l'acide nitrique.* Pendant l'action de l'acide nitrique sur l'huile d'estragon, et la production de l'acide draconique, une partie de ce dernier se décompose de manière que 2 atomes d'hydrogène se portent sur 1 atome d'oxygène pour former de l'eau : il reste $C^{16}H^{12}O^{4}$, qui sert de copule à l'acide nitrique, en donnant naissance à l'acide draconitrique. Celui-ci s'unit à 1 atome d'acide draconique hydraté pour former un acide double, et la combinaison de l'acide draconique avec l'acide draconitrique donne des sels doubles tant avec l'eau qu'avec les autres bases.

Acide draconitrique (Acide nitrodraconésique de *Laurent*, acide nitroanisique de *Cahours*).

L'eau mère où le draconate ammonique s'est déposé renferme un draconate et nitrodraconate ammonique double, soluble, d'où l'on retire l'acide copulé. Quand on mêle cette liqueur avec de l'acide nitrique, l'acide copulé se sépare : on le lave, et on le fait bouillir une demi-heure dans l'acide nitrique. Par le refroidissement de la liqueur, l'acide draconitrique se dépose : on le lave bien, et on le dissout dans l'alcool, où il cristallise en aiguilles plus ou moins déliées, d'après la quantité de véhicule employée.

Suivant *Cahours*, on prépare l'acide draconitrique en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique de 1,33 densité, jusqu'à ce que tout soit dissous et qu'il ne se dégage plus de gaz oxyde nitrique. L'eau sépare ensuite l'acide draconitrique en flocons : on le lave à l'eau pour le dépouiller de l'acide nitrique. On dissout l'acide draconitrique dans l'ammoniaque, et on fait cristalliser le draconi-

trate jusqu'à décoloration : on précipite l'acide par l'acide nitrique, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide draconitrique est incolore, insipide et inodore. Dissous dans l'acide nitrique bouillant, il cristallise en petits prismes tronqués, quadrilatères. Il fond entre + 175° et + 180°, et, à une certaine température, il est sublimable en petites quantités. Mais si on le sublime en grande quantité, ou qu'il soit mêlé à un peu de résine qui se produit en même temps que l'acide draconique, il se manifeste une décomposition instantanée avec chaleur et lumière. L'acide draconitrique est presque insoluble dans l'eau froide ; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. Cet acide, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	51,105
Hydrogène.....	12	3,184
Nitrogène.....	2	7,444
Oxygène.....	9	38,267

Poids atomique : 2351,86. L'acide cristallisé a pour formule : $\dot{H}\,\dddot{N} + C^{16} H^{12} O^{4}$; pour poids atomique, 2464,34, et il renferme 4,564 pour cent d'eau. L'acide draconique se comporte donc avec l'acide nitrique exactement comme le font l'acide benzoïque et l'acide cinnamique : par l'action de l'acide nitrique suffisamment concentré sur l'acide draconique, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène s'éliminent en formant de l'eau, et le reste se porte sur l'acide nitrique pour produire de l'acide draconitrique, sans autre décomposition de la part de l'acide nitrique.

Les *draconitrates* ont été peu étudiés. Traités par l'acide nitrique, ils cèdent l'acide draconitrique, et chauffés, à l'état sec, ils détonnent, comme en général les nitrates copulés. Le *draconitrate ammonique* est très-soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool ; il se dépose en globules formés par des aiguilles disposées concentriquement. Les sels des *terres alcalines*, les *draconitrates manganeux* et *zincique*, se déposent, au bout de quelques instants, en aiguilles minces. Les *draconates ferrique*, *cuivrique*, *plombique* et *argentique*, forment des précipités amorphes. Les sels *niccolique*, *cobaltique* et *mercurique*, donnent des précipités peu abondants avec le draconitrate ammonique.

ACIDE NITRODRACONIQUE (1) (Acide nitrodraconisique de *Laurent*).

Pour l'obtenir, on évapore l'eau mère du draconate ammonique jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute de l'alcool, et on chauffe la liqueur jusqu'à ce que tout soit dissous. Par le refroidissement, il se forme un dépôt cristallin : on déverse le liquide, on l'évapore, et on retire de temps en temps ce qui s'y dépose. On dissout peu à peu tous ces cristaux dans l'alcool : ils se déposent lentement dans un matras à fond plat.

En employant ce mode de cristallisation, qui s'effectue très-lentement, on peut voir les différents cristaux qui commencent à se déposer. Le sel double se dépose le premier en globules hémisphériques, composées d'aiguilles groupées concentriquement : formés d'abord à la surface, ces cristaux tombent peu à peu au fond. Dès que l'on s'aperçoit de la formation de quelques aiguilles isolées, il faut décanter la liqueur. On répète ensuite la cristallisation du sel double dans de l'alcool; puis on le dissout dans l'eau bouillante, on mêle la solution avec un peu d'ammoniaque, et on sursature l'alcali par l'acide nitrique : il se manifeste aussitôt un précipité blanc volumineux, qui est lavé sur un filtre. Après la dessiccation, on le dissout dans de l'alcool bouillant pour le faire cristalliser.

L'acide nitrodraconique cristallise en aiguilles rhomboïdales, dont les angles sont de 100° et 102°. Il est incolore, insipide et inodore; il fond à + 185°, et se prend, par le refroidissement, en une masse rayonnée. En petite quantité (quelques décigrammes), il est sublimable en aiguilles déliées. A peine soluble dans l'eau, il se dissout assez bien dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrodraconique cristallin hydraté se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	55,056
Hydrogène.....	30	4,288
Nitrogène.....	2	4,010
Oxygène.....	16	36,646

(1) Le texte allemand porte : *Dragonsalpetersaure - Dragonsäure*, ce qu'il faudrait rendre par *acide draconitrate-draconique*, dénomination trop longue, et inadmissible

Poids atomique : 4366,10 ; formule : $\dot{H}C^{16}H^{14}O^{5} + \dot{H}\ddot{N}C^{16}H^{12}O^{4}$. La composition de cet acide se représente le mieux de la manière suivante :

1 at. d'acide draconique hydraté	$= 16C + 16H$	$+ 6O$
1 at. d'acide draconitrique hydraté	$= 16C + 14H + 2N$	$+ 10O$
1 at. d'acide nitrodraconique	$= 32C + 30H + 2N$	$+ 16O$

L'acide nitrodraconique anhydre, $C^{16}H^{14}O^{5} + \ddot{N}C^{16}H^{12}O^{4}$, a pour poids atomique 4141,14 ; les deux atomes d'eau basique font 5,1525 pour cent, et sont remplacés, dans les sels neutres, par 2 atomes de base.

Nitrodraconates. L'acide nitrodraconique est, comme nous venons de le voir, bibasique ; les nitrodraconates neutres sont donc des sels doubles, composés de 1 atome de draconate et de 1 atome de draconitrate. Mais cette manière de voir a besoin d'être confirmée par l'expérience. Les sels solubles, traités par des acides forts, cèdent l'acide nitrodraconique.

Le *nitrodraconate ammonique* est très-soluble, et on l'obtient, par l'évaporation (en y ajoutant de temps en temps de l'ammoniaque), sous forme sirupeuse. Si l'on évapore le sel sans ajouter de l'ammoniaque, la moitié de la base s'en va, et il reste un *bisel* en mamelons composés d'aiguilles fines. On peut le considérer comme composé de deux sursels, ou de 1 atome du sel neutre formé par l'acide plus fort, et de 1 atome de l'acide hydraté plus faible.

Le sel ammonique neutre donne, avec les solutions étendues des *sels barytiques*, des dendrites feuilletées ; avec les *sels strontiques*, des faisceaux d'aiguilles ; avec les *sels calciques*, des écailles irrégulières ; avec les *sels manganeux*, des aiguilles. Il précipite l'alun en blanc, les *sels ferriques* en jaune, les *sels zinciques* en blanc, les *sels cuivriques* en bleu, les *sels plombiques*, *argentiques* et *mercuriques*, en blanc ; il ne donne pas de précipité avec les *sels magnésique*, *niccolique* et *cobaltique*.

dans la nomenclature française. Nous proposons, en conséquence, le nom d'*acide nitrodraconique*, qu'il ne faut pas confondre avec celui d'*acide draconitrique*.

(*Note du traducteur.*)

2. *Action des corps halogènes.* a. *Gaz chlore.* Quand on fait arriver un courant de gaz chlore sec dans de l'acide draconique fondu, il y a absorption avec dégagement d'acide chlorhydrique. (On n'a pas dit à quoi on reconnaît que l'opération est terminée.) On dissout le produit dans l'alcool, et on le fait cristalliser.

Le nouveau composé est un acide que *Laurent* appelle *acide chlorodraconasique*, et que nous nommerons *acide dracochlorique.* Il cristallise en prismes minces, incolores, à base rhomboïdale, dont les angles sont 138° et 42°. Presque insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	51,528
Hydrogène.....	14	3,745
Chlore.....	2	19,004
Oxygène.....	6	25,723

Poids atomique : 2332,56. L'acide hydraté est représenté par $\dot{H} + C^{16} H^{12} Cl^{2} O^{5}$; il renferme 4,822 pour cent d'eau basique. L'atome de l'acide anhydre est : 2220,08.

Nous reviendrons plus bas sur la composition rationnelle de l'acide chlorodraconique. Il forme des sels avec les bases. Le sel ammonique neutre donne des précipités blancs, cristallins, avec les solutions étendues des *sels barytiques*, *strontiques*, *calciques* et *argentiques.*

b. *Action du brôme.* Le brôme, versé à la température ordinaire sur de l'acide draconique, agit comme le chlore ; il se dégage de l'acide bromhydrique. On enlève l'excès de brôme par de l'alcool à froid, et on dissout le résidu dans de l'alcool bouillant : l'*acide dracobromique* (acide *bromodraconésique* de *Laurent*) cristallise, par le refroidissement, en aiguilles brillantes incolores.

Cet acide fond à + 205°, et il se sublime en belles lames rectangulaires ou rhomboïdales, offrant un aspect légèrement irisé. Insoluble dans l'eau, il se dissout un peu dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	41,600
Hydrogène.....	14	3,023
Brôme.....	2	34,611
Oxygène.....	6	20,766

Poids atomique : 2889,28. Il s'exprime par la formule $\dot{H} + C^{16} H^{12} Br^{2} O^{5}$, et renferme 3,893 pour cent d'eau. Le poids de l'acide anhydre est : 2776,8.

Avec les bases solifiables, il se comporte comme l'acide précédemment décrit.

Quand on verse du brôme sur l'acide double formé d'acide draconitrique et d'acide draconique, ce dernier se change presque instantanément en acide bromodraconique, qui reste combiné avec l'acide draconitrique. Ce nouvel acide double, on le débarrasse de toute trace de brôme, d'après la méthode indiquée, et on l'obtient en longues lamelles par la cristallisation dans l'alcool.

Cet acide, que nous appellerons *acide nitro-bromodraconique*, est, par sa composition, analogue à l'acide nitrodraconique. C'est l'acide *nitro-bromodraconésique* de *Laurent*.

Il fond entre + 170° et 180°, et se sublime un peu au-dessus de cette température, sous forme de petites lamelles rhomboïdales ou sexlatères. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	44,901
Hydrogène.....	28	3,264
Nitrogène.....	2	3,270
Brôme.....	2	18,679
Oxygène.....	16	29,886

Poids atomique : 5353,62. C'est un acide double, qui contient 2 atomes d'eau basique, et qui se compose de :

1 at. d'acide draconitrique hydraté	= 16 C	+ 14 H	+ 2 N			+ 10 O
1 at. d'acide dracobromique hydraté	= 16 C	+ 14 H			2 Br	+ 6 O
1 at. d'acide double hydraté	= 32 C	+ 28 H	+ 2 N	+ 2 Br		+ 16 O.

Les deux atomes d'eau basique sont = 4,202 pour cent. Le poids atomique de l'acide anhydre est 5128,66.

L'acide nitro-bromodraconique sature 2 atomes de base. Il forme de véritables sels doubles.

Ces sels doubles à base alcaline sont solubles dans l'eau, et donnent avec les solutions des *terres alcalines*, excepté celles de *magnésie*, des précipités grenus. Ils donnent de même un précipité grenu avec les sels *manganeux*, et des précipités amorphes avec les sels *plombiques*, *cuivriques*, *mercuriques* et *argentiques*. Ils ne précipitent pas les *sels cobaltiques*.

En fondant l'acide nitrodraconique et y faisant arriver du gaz chlore, on obtient un composé analogue, que l'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool. Il fond à + 170°, et un peu au-dessus de cette température il se sublime en petits prismes aciculaires, rhomboïdaux. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther ; il se comporte avec les bases comme la combinaison bromée. Sa formule est : $\dot{H}\, C^{16} H^{12} Cl^{2} O^{5} + \dot{H}\dddot{N}\, C^{16} H^{12} O^{4}$. *Laurent* l'appelle *acide nitro-chlorodraconésique*.

En comparant entre elles les compositions de l'acide dracochlorique et dracobromique, on comprend facilement que l'un et l'autre renferment, analysés à l'état libre, 1 atome d'eau. En ôtant cet atome d'eau, il reste pour l'acide anhydre, tel qu'il est combiné avec les bases, la formule $C^{16} H^{12} O^{5} Cl^{2}$. Nous avons ici la copule de l'acide draconitrique, mais uni à 1 atome d'oxygène de plus. Cet oxygène doit s'unir au chlore pour former de l'acide hypochloreux copulé $= C^{16} H^{12} O^{4} + \dot{H}\dot{Cl}$; la copule y est la même que celle de l'acide draconitrique, et l'atome d'eau s'y échange contre une base. La même chose est vraie pour l'acide dracobromique, qui serait alors : $= \dot{H}\dot{Br} + C^{16} H^{12} O^{4}$. En appliquant cette explication simple aux deux derniers acides, nous aurons deux acides doubles, composés de 1 atome d'acide draconitrique et de 1 atome d'acide dracohypochloreux ou dracohypobromeux, qui ont pour copule commune $C^{16} H^{12} O^{4}$. Cette manière de voir, qu'elle soit exacte ou non, mérite de fixer l'attention des chimistes.

Acide naphthalique (*Acidum naphthalicum*) (1).

On obtient cet acide en traitant le chlorure naphthalique par l'acide nitrique. Il a été découvert et dénommé par *Laurent*. Comme ce chimiste y avait d'abord trouvé 10 atomes de carbone et 4 atomes d'hydrogène, j'avais proposé de l'appeler *acide décatétrylique* (de δέκα, dix, et τέτταρες, quatre), nom qui se rapporte en même temps aux produits de transformation de la naphthaline. Mais, plus tard, *Laurent* lui trouva une composition différente, et il l'appela lui-même *acide phtalique*. Quoi qu'il en soit, le nom d'*acide naphthalique* paraît préférable; il rappelle son origine, de même que les acides saccharique et camphorique tirent leur origine du sucre et du camphre. *Laurent* et *Marignac* ont particulièrement étudié l'acide naphthalique.

Pour le préparer, on emploie le chlorure d'un radical organique, le chlorure naphthalique, $C^{10} H^{6} + 2 Cl$, qui sera décrit plus bas, et on l'oxyde par l'acide nitrique. A cet effet, on fait bouillir dans une cornue une partie de chlorure naphthalique avec quatre à cinq fois son poids d'acide nitrique ordinaire concentré; on entretient l'ébullition tant qu'il se dégage du gaz oxyde nitrique, ce qui peut durer 12 à 16 heures; après quoi on déverse la liqueur et on l'évapore à siccité au bain-marie. Il reste une masse cristalline jaunâtre. On dissout cette masse dans l'eau, qui laisse pour résidu une petite quantité d'une substance brune. Le chlorure naphthalique non décomposé reste aussi non dissous. La liqueur filtrée

(1) Si le mot *naphtha* vient, comme cela n'est pas douteux, du mot grec νάφθα, il faudra écrire *acide naphthalique*, *naphthaline*, etc., et non pas *acide naphtalique*, *naphtaline*, etc., comme on le fait vulgairement.

Sources à consulter :

Sur l'acide naphthalique et ses combinaisons, par Aug. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXI, p. 113.)

Sur le nitronaphthalase, la nitronaphthalèse et la naphthalase, par Aug. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LIX, p. 376.)

Sur l'acide naphthalique, par C. Marignac. (Bibliothèque universelle de Genève, t. XXXVI, p. 370.)

Sur l'acide sulfo-naphthalique, par Regnault. (Annales de chimie et de physique, t. LXV, p. 87.)

Sur l'acide sulfonaphthalique, par Woehler. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 197.)

(*Note du traducteur.*)

bouillante dépose la plus grande partie de l'acide naphthalique sous forme d'écailles nacrées : on en obtient encore un peu par l'évaporation de l'eau mère. Les cristaux ainsi produits ont une couleur rougeâtre que l'on enlève par des cristallisations répétées ; mais le moyen le plus prompt pour les décolorer consiste dans leur sublimation ; seulement il faut alors employer autant de précaution que pour l'acide benzoïque : il faut sublimer l'acide, à une chaleur très-modérée, dans une cornue de verre inclinée, à long col, d'où l'on retire de temps en temps le sublimé, pour qu'il ne retombe pas.

On peut encore obtenir l'acide naphthalique en traitant la naphthaline libre par l'acide nitrique. Mais alors il se forme un si grand nombre de produits secondaires (comme nous le verrons plus bas), qu'il est beaucoup plus difficile de purifier l'acide.

L'acide naphthalique sublimé ressemble parfaitement par son aspect à l'acide benzoïque sublimé ; il forme de longs prismes déliés, quadrilatères, à base rhomboïdale, souvent groupés en barbes de plume. Il est inodore, mais sa vapeur excite la toux. Il a une saveur faible, assez agréable, et fond à + 105° ; par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline, fibreuse. Il est inflammable, et brûle avec une flamme blanche, fuligineuse. Il ne s'altère pas à l'air ; renfermé dans un flacon bouché, il se sublime souvent contre les parois, sous l'influence des changements de température. Humide, il rougit le papier de tournesol. Peu soluble dans l'eau à froid, il se dissout beaucoup plus dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il n'est pas attaqué par le chlore. Il se dissout à chaud dans les acides minéraux concentrés, et il y cristallise sans altération.

L'acide naphthalique, obtenu par voie de sublimation, est considéré comme anhydre. D'après les analyses de *Marignac* et de *Laurent*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	64,904
Hydrogène.....	4	2,696
Oxygène.....	3	32,400

Poids atomique, 925,92. Cet acide, cristallisant par le refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante, prend la forme de tables

à 4 et 6 côtés, très-clivables dans la direction des côtés les plus larges. C'est là l'acide naphthalique hydraté $= \dot{H} + C^8 H^4 O^3$; il a pour poids atomique 1038,40, et il renferme 10,832 pour cent d'eau. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide anhydre; il se dissout aussi facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'eau basique ne s'en va qu'à + 120°, température à laquelle l'acide anhydre commence à se sublimer.

Naphthalates. Les sels à bases alcalines sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, tandis que ceux à bases alcalines terreuses s'y dissolvent difficilement. Ces sels se boursouflent par la calcination, et se décomposent en offrant des mouvements vermiculaires, en même temps qu'il se sublime un peu d'acide anhydre. Les solutions, traitées à chaud par l'acide chlorhydrique, déposent par le refroidissement l'acide naphthalique. Les sels insolubles le cèdent par la sublimation, quand on les chauffe dans un tube de verre fermé par un bout, et qu'on les humecte d'acide sulfurique. Leur composition s'exprime par la formule générale : $= \dot{R} + C^8 H^4 O^3$.

Le *naphthalate potassique* est si soluble, qu'on ne l'obtient que difficilement cristallisé. Il cristallise en écailles, quand on mêle sa solution alcoolique concentrée avec de l'éther.

Le *naphthalate sodique* ressemble au sel précédent; il cristallise en écailles par le refroidissement de la solution alcoolique, saturée à la température de l'ébullition.

Naphthalates ammoniques. a. Le *sel neutre* est si soluble, et perd par la dessiccation une si grande partie de sa base, qu'il ne cristallise que difficilement par la voie humide. b. Le *bisel*, $\dot{A}m\, C^8 H^4 O^3 + \dot{H}\, C^8 H^4 O^3$, cristallise en prismes réguliers à base rhomboïdale, clivables en lamelles très-minces. Quelquefois il cristallise en octaèdres à base rhombe. Il ne s'altère pas à l'air, rougit le papier de tournesol, est fusible sans décomposition, et donne par la chaleur de l'ammoniaque, de l'eau, et un sublimé dont il sera question plus bas; il n'y a pas de résidu.

Les *naphthalates barytique* et *calcique*, préparés par voie de double décomposition, se précipitent en écailles cristallines, solubles dans beaucoup d'eau.

Le *naphthalate zincique* se dépose en grains cristallins.

Le *naphthalate plombique*, préparé par voie de double décom-

position, se dépose, par le refroidissement de la liqueur chaude, sous forme d'écailles cristallines, brillantes.

Le *naphthalate argentique*, préparé par voie de double décomposition dans une liqueur froide, se dépose sous forme d'une poudre blanche, légère, cristalline, qui se dissout abondamment pendant le lavage; quand on mêle les liqueurs à chaud, il cristallise en refroidissant en écailles cristallines. Il ne renferme pas d'eau. Chauffé brusquement, il se décompose avec détonnation. Soumis à une chaleur graduelle, il se noircit, fond et se décompose.

Transformations de l'acide naphthalique. 1. *Action de l'ammoniaque.* L'acide naphthalique anhydre, traité par l'ammoniaque, employée, soit à l'état gazeux, soit en solution aqueuse, se change immédiatement en un acide amique. Si l'on emploie l'ammoniaque en solution aqueuse, la liqueur s'échauffe considérablement, et par le refroidissement il se dépose le produit suivant:

Acide naphthalamique. Cet acide forme des aiguilles fines, flexibles, anhydres. Il est soluble dans l'eau, et sa solution aqueuse rougit le papier de tournesol. Il a été découvert et analysé par *Marignac*, qui l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	61,578
Hydrogène.....	12	3,836
Nitrogène.....	2	8,969
Oxygène.....	5	25,617

Poids atomique : 1951,86. Sa composition rationnelle s'exprime par: $C^8 H^4 O^3 + NH^2 C^8 H^4 O^2$.

Quant aux sels produits par l'acide naphthalamique, on n'a examiné que le sel argentique : $\dot{A}g\ C^8 H^4 O^3 + NH^2 C^8 H^4 O^2$. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de nitrate argentique dans une solution d'acide naphthalamique; il se forme un précipité blanc, qui se change en écailles cristallines, si les liqueurs sont bouillantes. Il est anhydre, fond par la chaleur, et se décompose sans détonnation.

L'acide naphthalamique, par l'ébullition de sa solution, se décompose de manière que l'acide absorbe peu à peu de l'eau, et se

change en oxyde ammonique ; la liqueur contient alors du binaphthalate ammonique.

Chauffé de + 100° à 120°, l'acide naphthalique sec perd 1 atome d'eau et se change en

Naphthalimide. Ce corps a été découvert et analysé par *Laurent.* On l'obtient en chauffant le binaphthalate ammonique dans une cornue : 1 atome de sel perd 4 atomes d'eau ; la naphthalimide reste, et se sublime à une température plus élevée. Le sublimé provenant de la distillation sèche de ce sel a les propriétés suivantes : il est insipide, incolore, inodore, et cristallisable en écailles ; il fond facilement, et se prend, par le refroidissement, en une masse fibreuse ; il se sublime sans altération. Il se dissout dans l'alcool. Le chlore et les acides étendus ne l'attaquent pas. Il se dissout, à une douce chaleur, dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau en sépare de l'acide naphthalique. Avec l'hydrate potassique il donne de l'ammoniaque, qui se dégage par l'ébullition, et du naphthalate potassique.

D'après l'analyse de *Laurent*, la naphthalimide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	65,344
Hydrogène.	10	3,393
Nitrogène.	2	9,517
Oxygène..	4	21,746

Poids atomique : 1839,38. Sa formule, analogue à celle de la camphimide, est : ou $C^8 H^4 O^3 + \cancel{N}H\, C^8 H^4 O$, ou $\cancel{N}H + 2\, C^8 H^4 O^3$.

2. *Action de l'acide nitrique.* On n'a pas examiné comment l'acide naphthalique se comporte avec l'acide nitrique concentré. Il paraît probable que dans cette réaction 1 atome d'eau s'en va pour former une copule à l'acide nitrique ; car il résulte, de l'action de l'acide nitrique sur la naphthaline, un acide qui a toute l'apparence d'un acide nitrique copulé, uni à de l'acide naphthalique.

On fait bouillir la naphthaline avec de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien ; on décante la liqueur bouillante, et on la laisse refroidir ; il se dépose un composé non acide, qui sera décrit à l'histoire des transformations de la naphthaline. Une addition d'eau sépare une nouvelle quantité de ce composé. On filtre le liquide, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, on y

ajoute encore de l'eau, et on sépare de nouveau le dépôt par le filtre. Ce liquide, évaporé de nouveau jusqu'à consistance sirupeuse, dépose un acide nitrique copulé. L'eau mère décantée contient aussi un peu de cet acide, ainsi que de l'acide naphthalique. On la sature d'ammoniaque, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : le sel ammonique formé par l'acide nitrique copulé se dépose le premier, puis le surnaphthalate ammonique cristallise en grains bruns. On sépare les cristaux en les retirant de l'eau mère à mesure qu'ils se forment, et les faisant égoutter. Le second sel ne prend naissance qu'après la perte d'une certaine quantité d'ammoniaque : cette circonstance fournit un bon moyen de séparation. La solution concentrée du naphthalate ammonique peut servir à la préparation de l'acide naphthalique.

L'acide nitrique copulé est un acide double, composé de 1 atome d'acide naphthalique et de 1 atome d'acide nitronaphthalique. *Laurent* l'appelle *acide nitrophtalique* (1).

Nous venons de voir comment cet acide s'obtient. Il existe en outre, combiné à l'ammonique, en assez grande quantité, dans l'eau mère où s'est évaporé le surnaphthalate ammonique sous forme de grains bruns. Cette eau mère est très-acide; on l'étend d'eau, par petites portions successives, jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus; il se dépose encore un peu de surnaphthalate ammonique, mêlé d'une matière résineuse. On évapore ensuite la liqueur filtrée jusqu'à siccité, pour en expulser l'excès d'acide nitrique. On dissout le résidu sec dans un peu d'eau bouillante; l'acide nitrophthalique cristallise par le refroidissement.

L'eau mère où cet acide s'est déposé renferme, suivant *Laurent*, encore un acide particulier : on l'obtient en saturant le liquide par l'ammoniaque, le traitant ensuite par le chlorure barytique, et décomposant le précipité de sel barytique par l'acide sulfurique étendu : il se dépose un acide cristallin très-soluble, qui n'a pas été examiné davantage.

Le nitrophthalate ammonique d'abord obtenu cristallise en lamelles; il est acide. On le sature exactement par l'ammoniaque, on traite la liqueur par une solution de sel plombique, et on décompose le précipité dans l'eau par le sulfide hydrique. L'acide nitrophthalique étant peu soluble dans l'eau froide, il faut faire

(1) Berzelius l'appelle *naphtalinsalpetersaure-naphtalinsaure*, c'est-à-dire *acide nitronaphthalico-naphthalique*, nom inadmissible dans la nomenclature française.

bouillir le mélange et filtrer la liqueur bouillante ; il cristallise par refroidissement. On le purifie en le dissolvant dans l'alcool, qui le dépose par l'évaporation spontanée.

L'acide nitrophthalique cristallise en tables un peu jaunâtres, rhomboïdales, ou le plus ordinairement hexagonales, dérivant d'un prisme rhomboïdal. Il a une saveur faiblement acide, et fond facilement. Chauffé avec précaution, il perd son eau basique, et l'acide anhydre se sublime en aiguilles longues d'un pouce, qui ressemblent à l'acide benzoïque sublimé. Maintenu à la même température jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau, il s'obtient fondu, anhydre. En le chauffant ensuite, mais avec beaucoup de précaution, on peut le sublimer complétement à une température plus élevée. Au-dessus de la température convenable, il se boursoufle, brunit, dégage des vapeurs rutilantes, et finit par se décomposer instantanément avec violence, en laissant beaucoup de charbon.

L'acide nitrophthalique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	49,781
Hydrogène.....	6	1,551
Nitrogène.....	2	7,251
Oxygène.....	10	41,417

Poids atomique : 2414,42. Cet acide se compose de 1 atome d'acide naphthalique uni à 1 atome d'acide naphthalonitrique, ou de $C^8 H^4 O^3 + \dddot{N} C^8 H^2 O^2$.

L'*acide cristallin hydraté* a pour formule : $\dot{H} C^8 H^4 O^3 + \dot{H} \dddot{N} C^8 H^2 O^2$. Son poids atomique est = 2639,38, et il contient 8,523 pour cent d'eau. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, tandis qu'il se dissout assez bien dans l'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool et l'éther.

Les *nitrophthalates* sont de vrais sels doubles. Les 2 atomes d'eau de l'acide s'échangent, dans les sels neutres, contre 2 atomes de base. Leur formule générale est : $\dot{R} C^8 H^4 O^3 + \dot{R} \dddot{N} C^8 H^2 O^2$. On les a peu étudiés.

Nitrophthalates ammoniques. a. Le *sel neutre* s'obtient quand on

remplace l'ammoniaque qui s'en va pendant l'évaporation par un peu d'ammoniaque concentrée. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe, dont les arêtes obtuses sont acuminées. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. b. Le *bisel* se produit quand on évapore le sel précédent, sans y ajouter d'ammoniaque. Il cristallise en lamelles brillantes.

Le *sel barytique* forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau bouillante.

Les *sels strontique* et *calcique* se précipitent dans des liqueurs froides, tandis qu'ils se dissolvent un peu dans l'eau bouillante.

Les *sels plombique* et *mercureux* sont des précipités blancs.

Le *sel plombique* est aussi un précipité blanc. Chauffé brusquement, il se décompose avec détonnation et production de lumière. Chauffé lentement et en petite quantité, il fond, et ne se décompose qu'à la longue.

Les *transformations de l'acide nitrophthalique* n'ont pas été étudiées. Il faudrait s'assurer si, étant chauffé doucement avec de l'acide nitrique concentré et pur, il ne se convertirait pas en acide naphthalonitrique, en éprouvant un changement analogue à l'acide draconique traité de la même manière.

Au rapport de *Laurent*, l'acide nitrophthalique anhydre, traité par l'ammoniaque caustique, donne naissance à une espèce d'amide, mais qui n'a pas été examiné.

ACIDES COPULÉS,

RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR PLUSIEURS CORPS ORGANIQUES.

Parmi ces acides, on en connaît trois principaux : l'*acide nitranilique*, l'*acide nitropicrique* et l'*acide nitrostyphnique*, récemment découvert. Il serait à désirer qu'il y eût plus d'uniformité dans la nomenclature de ces acides, et que celle-ci reposât sur des principes en dehors de toute théorie préconçue.

ACIDE NITRANILIQUE (*Acidum nitranilicum*) (1).

Cet acide fut d'abord entrevu par *Fourcroy* et *Vauquelin*, qui

(1) Voyez : *Extrait d'un mémoire de Fourcroy et Vauquelin sur les phénomènes et*

le prirent pour de l'acide benzoïque. Il fut ensuite étudié par *Chevreul*, *Buff*, *Dumas* et *Marchand*. *Dumas* en détermina la composition empirique, et l'appela *acide anilique*, épithète de l'indigo, d'où on le retire le plus ordinairement (1). Mais on le retire aussi de beaucoup d'autres matières organiques, nitrogénées ou non. C'est ainsi qu'on l'obtient, comme nous l'avons vu, par l'action de l'acide nitrique sur l'acide spirique. On l'a aussi appelé *acide indigonitrique*.

L'acide nitranilique est un produit de transformation, obtenu au moyen de l'acide nitrique; et, par l'action prolongée de ce dernier, il passe à l'état d'acide picronitrique.

Pour obtenir l'acide nitranilique, on introduit dans une cornue tubulée, munie d'un récipient, 2 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,28, préalablement étendu d'un poids égal d'eau; on chauffe doucement l'acide, et on y ajoute peu à peu, et par petites portions, 1 partie d'indigo de Guatimala broyé. L'indigo est décomposé avec violence, et vers la fin de l'opération on est quelquefois obligé de retirer la cornue du bain de sable. Quand la réaction est terminée et que la masse est refroidie, on voit nager à la surface de celle-ci une substance résinoïde qui contient enfermés des grains jaunes rougeâtres d'acide nitranilique. On recueille cette résine et on la fait bouillir avec de l'eau, qui dissout l'acide nitranilique. La dissolution étant froide, on la sépare de la résine, on la mêle avec la liqueur acide de la cornue, et on la distille jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour cristalliser durant le refroidissement. Pendant cette distillation, il passe une eau douée d'une odeur d'acide cyanhydrique, et contenant un peu d'acide nitrique et d'acide nitropicrique. La liqueur concentrée, abandonnée à elle-même dans un endroit froid, donne des cristaux d'acide nitranilique et d'acide nitropicrique, que l'on

les produits que donnent les matières animales traitées par l'acide nitrique, par A. Laugier. (Annales de chimie et de physique, t. LVII, p. 37.)

Extrait d'un mémoire sur les substances amères, etc., par Chevreul. (Annales de chimie et de physique, t. LXXII, p. 113.)

Sur l'acide indigotique, etc., par Buff. (Journal de Schweigger, t. LIV, p. 163.)

Sur l'acide indigotique, etc., par F. Marchand. (Journal de chimie pratique, t. XXVI, p. 385.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

(1) *Anil* signifie *indigo* en espagnol et en portugais.

(*Note du traducteur.*)

dissout dans l'eau bouillante; pendant le refroidissement, l'acide nitranilique cristallise en aiguilles déliées, tandis que l'acide nitropicrique reste dissous. Par l'évaporation de l'eau mère, on obtient une nouvelle quantité d'acide nitranilique. — *Buff* recommande de décomposer l'indigo par un acide nitrique très-étendu, contenant, par exemple, 10 à 15 parties d'eau sur une partie d'acide fumant, et d'y ajouter l'indigo peu à peu, et aussi longtemps qu'on voit qu'il se dissout avec dégagement de gaz. De cette manière tout est dissous, jusqu'aux parties terreuses mêlées avec l'indigo. Néanmoins tout ne paraît pas se transformer en acide nitranilique ; car lorsqu'on évapore la liqueur, la matière résinoïde paraît sous forme de gouttes rouges, dont la quantité va en augmentant ; mais il est possible qu'on en obtienne moins que par le premier procédé. — L'acide nitranilique se dépose de la liqueur acide, débarrassée entièrement de la matière résinoïde sous forme d'aiguilles d'un jaune pâle, qui ne consistent pas en acide pur, mais contiennent un peu de résine et un peu d'acide nitropicrique. Pour les purifier, on les dissout dans l'eau bouillante, et on mêle la dissolution avec de petites quantités de carbonate plombique récemment précipité, jusqu'à ce que la liqueur contienne de l'oxyde plombique dissous. Dans ce cas, il se précipite de la résine, de l'acide nitropicrique, et assez souvent un peu d'acide nitranilique, avec l'oxyde plombique, tandis qu'il reste du nitralate plombique dans la dissolution. Pendant le refroidissement de celle-ci, une grande partie du sel plombique cristallise, et en évaporant l'eau mère on en obtient une nouvelle quantité. On dissout dans l'eau bouillante le sel plombique purifié, on le décompose, à la température de l'ébullition, par l'acide sulfurique, et on filtre la liqueur toute chaude. Pendant le refroidissement, l'acide se dépose en cristaux déliés, qui paraissent jaunâtres tant qu'ils sont humides, mais qui sont blancs à l'état sec. Par l'évaporation de l'eau mère, on en obtient une nouvelle quantité. Si les cristaux étaient colorés, il faudrait les faire cristalliser une seconde fois. Suivant *Buff*, le meilleur procédé pour obtenir l'acide parfaitement blanc consiste à décomposer par l'acide nitrique une dissolution, saturée à froid, de nitranilate plombique : dans ce cas, l'eau mère elle-même est incolore.

L'acide nitranilique affecte la forme d'aiguilles blanches, réunies par une extrémité en groupes d'étoiles. Il a une saveur faible-

L'*anilate plombique neutre* est peu soluble, et forme des cristaux jaunes. Dans un excès d'acide, il est beaucoup plus soluble. Quand on fait bouillir la dissolution du sel acide avec un excès de carbonate plombique, tout se précipite à l'état de sousnitranilate.

Le sel *ferrique* se dissout avec une couleur rouge dans l'eau, et cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, presque noir. Il ne se dissout que lentement dans l'eau froide. La dissolution saturée est d'un rouge de sang, comme celle du sulfocyanure ferrique; et une très-petite quantité d'acide nitranilique suffit pour colorer en rouge la dissolution d'un sel ferrique.

Le sel *cuivrique* est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus, et laisse déposer l'excès, pendant le refroidissement, sous forme de flocons verts.

Le sel *mercurique* se présente sous forme d'un précipité jaune, qui n'est soluble que dans l'eau chaude.

Le *nitranilate argentique* se précipite sous forme d'un magma jaune; il se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose sous forme d'aiguilles jaune paille, groupées en étoile. Il brunit à la lumière du soleil, et se boursoufle en arborescences gris foncé (probablement du paracyanogène), qui laisse de l'argent par la chaleur. Il ne renferme pas d'eau.

Transformations de l'acide nitranilique. Le produit de transformation le plus remarquable est un acide que l'on obtient de la manière suivante : On fait digérer le nitranilate éthylique ou méthylique dans de l'ammoniaque caustique concentrée; ce n'est qu'au bout de deux à trois semaines qu'il s'est complétement dissous. La solution est jaune orange, et dépose par l'évaporation, aux parois du vase, une matière jaune orange qui se dissout dans l'eau, surtout quand celle-ci renferme de l'ammoniaque libre. En saturant l'ammoniaque par un acide, on précipite des flocons jaunes qui, dans une solution alcoolique, s'obtiennent en petits cristaux jaunes, brillants, sublimables en partie. Ils se dissolvent dans l'alcali, et sont précipités intacts par les acides. Ils se dissolvent aussi dans l'eau bouillante, et le mieux dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse devient rouge cerise par l'addition d'un sel ferrique. Par l'ébullition dans la potasse caustique, les cristaux dégagent de l'ammoniaque, pendant que la potasse se combine avec l'acide nitranilique. D'après l'analyse de *Cahours*,

ils se composent de $C^{14} H^{12} N^4 O^8$. On peut représenter ces résultats par $\dot{N} H^2 \dddot{N} + C^{14} H^8 O^4$, c'est-à-dire par une amide unie à la copule contenue dans l'acide nitranilique.

Quand on mêle l'acide nitranilique avec de l'acide chlorhydrique étendu, et qu'on y met du zinc, on voit ce dernier se couvrir d'un enduit rouge cuivreux, et des flocons rouges bleuâtres se déposer au bout de quelques moments.

Traité par l'acide nitrique, l'acide nitranilique se change en acide nitropicrique.

Acide nitropicrique (*Acidum nitropicricum*) (1).

Cet acide fut entrevu, en 1788, par *Hausmann*. Plus tard, *Welter* l'obtint en traitant la soie par l'acide nitrique, et il appela particulièrement l'attention des chimistes sur la saveur amère de ce produit, qui reçut le nom d'*amer de Welter*. *Chevreul* montra le premier que c'était un acide. *Liebig* l'étudia ensuite, et fit voir qu'on le retire identique de matières différentes. Il en fit aussi l'analyse : il attribua le peu d'eau qu'il y trouva à de l'humidité adhérente au produit auquel il donna le nom d'acide *carbazotique*, qui est encore employé par plusieurs chimistes. *Dumas* démontra que cet acide renferme de l'hydrogène comme élément constitutif, et il en détermina exactement la composition empirique et le poids atomique. Il l'appela *acide picrique*, nom auquel nous avons

(1) Voyez : *Notice sur quelques matières particulières trouvées dans les substances animales, traitées par l'acide nitrique*, par Welter. (Annales de chimie, t. XXIX, p. 301.)

Extrait d'un mémoire sur les substances amères formées par la réaction de l'acide nitrique sur l'indigo, par Chevreul. (Annales de chimie, t. LXXII, nov. 1809, p. 113.)

Sur la matière amère produite par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo, la soie et l'aloès, par Liebig. (Annales de Poggendorff, t. XIII, p. 191.)

Sur la nature de l'acide carbazotique, par F. Woehler. (Annales de Poggendorff, t. XIII, p. 448.)

Sur l'amer d'aloès (acide aloétique de Braconnot, par Liebig. (Annales de chimie et de physique, t. XXXVII, p. 171.)

Sur la composition de l'acide nitropicrique et des nitropicrates, par F. Marchand. (Journal de chimie pratique, t. XXIII, p. 363.) En allemand.

Analyse de l'acide carbazotique, par Dumas. (Annales de chimie et de physique, 3e sér., t. II, p. 228.)

(*Note du traducteur.*)

préféré, conformément aux principes établis, celui d'*acide nitropicrique*.

L'acide nitropicrique se forme le plus souvent aux dépens d'autres acides nitriques copulés, tels que l'acide nitranilique. Mais les produits intermédiaires échappent à l'observation, si l'on emploie immédiatement l'acide nitrique concentré, et qu'on pousse l'action jusqu'au bout. Le plus communément, on prépare l'acide nitropicrique au moyen de l'indigo ou de la soie. Suivant *Laurent*, on l'obtient en plus grande abondance en employant l'huile empyreumatique qui se forme pendant la distillation sèche de la houille, par exemple, pendant la préparation du gaz d'éclairage.

Une partie d'indigo de première qualité est grossièrement concassée et traitée à une douce chaleur par 8 à 10 parties d'acide nitrique d'une densité moyenne. L'indigo se dissout avec une forte effervescence et dégagement de gaz oxyde nitrique. Dès que le mouvement a cessé dans la liqueur, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, en y ajoutant de temps à autre de l'acide nitrique, jusqu'à ce que l'acide ajouté ne dégage plus de gaz oxyde nitrique. Dès que tout ce qui est décomposable par l'acide nitrique est détruit, on laisse refroidir la liqueur; l'acide nitropicrique cristallise alors en cristaux jaunes et brillants. Si l'opération est bien conduite, il ne reste ni résine ni tannin artificiel dans la liqueur. On lave les cristaux à l'eau froide, et on les dissout dans une petite quantité d'eau bouillante, pour les faire cristalliser une seconde fois.

L'eau mère acide laisse déposer, quand on l'étend d'eau, une quantité considérable d'un corps brun, qu'on lave d'abord à l'eau froide, et que l'on dissout ensuite dans l'eau bouillante; la dissolution filtrée, abandonnée à elle-même, laisse déposer une nouvelle quantité d'acide nitropicrique. Quelquefois il arrive qu'il ne se dépose rien pendant le refroidissement de l'acide nitrique, et que l'acide nitropicrique ne peut être obtenu que par la dilution. L'acide cristallisé, ainsi obtenu, n'est pas suffisamment pur; pour le purifier, on le dissout dans l'eau bouillante, et on sature la dissolution chaude par le carbonate potassique. Le sel potassique cristallise pendant le refroidissement de la liqueur, et l'eau mère en fournit une nouvelle quantité par l'évaporation. Le sel doit être soumis à plusieurs cristallisations successives. Le nitropicrate potassique pur est dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, puis décomposé par un léger excès d'acide sulfurique, ni-

trique ou chlorhydrique; l'acide nitropicrique qui cristallise pendant le refroidissement est lavé avec un peu d'eau froide. Quatre parties d'indigo donnent une partie de cet acide. L'acide pur cristallise en lames triangulaires, équilatères, dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe. Il est jaune et a beaucoup d'éclat. Il rougit le papier de tournesol, et a une saveur très-amère. Soumis à l'action de la chaleur, il fond et se sublime sans s'altérer. Si on le chauffe rapidement à l'air libre, il s'enflamme sans explosion, et brûle en laissant du charbon. Chauffé avec du phosphore ou du potassium, il détonne avec violence. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; la dissolution est d'une couleur jaune plus intense que celle de l'acide cristallisé. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il n'est pas altéré par le chlore et l'iode, même quand on le fait fondre au milieu de ces corps à l'état de gaz. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur; et quand on verse de l'eau dans la dissolution, l'acide nitropicrique se précipite sans avoir subi d'altération. Les acides nitrique, chlorhydrique et l'eau régale sont sans action sur cet acide. — L'acide nitropicrique cristallisé ne contient point d'eau. On prétend qu'il est vénéneux.

L'acide nitropicrique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	32,761
Hydrogène.....	4	0,901
Nitrogène.....	6	19,086
Oxygène.....	13	47,246

Poids atomique : 2751,58; formule empirique : $pkr\dddot{N}$. L'acide cristallisé est : $= \dot{H}\,pkr\,\dddot{N}$; il a pour poids atomique 2864,06, et il renferme 3,927 pour cent d'eau. Cette eau ne peut être éliminée que par une base qui la remplace.

L'acide nitropicrique offre des difficultés relativement à sa formule rationnelle, parce qu'il renferme 3 équivalents de nitrogène Comme il donne des sels neutres avec 1 atome de base, il est évident qu'il n'y a que 1 atome d'acide nitrique, et que 2 équivalents de nitrogène sont contenus dans la copule représentée par

$C^{12} H^4 N^4 O^8$. Voilà tout ce que l'on peut dire avec quelque certitude.

A en juger par l'analogie qu'offrent les acides sulfuriques copulés, la copule est constituée par la combinaison d'un oxyde organique avec l'acide nitrique. Dans ce cas, l'oxyde organique est ou nitrogéné et uni à 1 atome d'acide nitrique $= C^{12} H^4 N^2 O^3 + \dddot{N}$, ou il est exempt de nitrogène et uni à 2 atomes d'acide nitreux $= C^{12} H^4 O^2 + 2 \dddot{N}$. Cette dernière manière de voir est, par plusieurs raisons, la plus probable. 1° L'acide nitreux a plus de tendance que l'acide nitrique à se combiner avec les oxydes organiques pour former des composés neutres. 2° Lorsque l'acide nitranilique se change en acide nitropicrique, et que la copule $C^{14} H^8 O^2$ devient $C^{12} H^4 O^2$, le carbone, en s'oxydant, réduit 2 atomes d'acide nitrique à l'état d'acide nitreux, pendant que 2 équivalents d'hydrogène réduisent 2 autres atomes d'acide nitrique à l'état de $\dddot{N} + \dddot{N}$, qui, par l'ébullition, se transforme, comme d'ordinaire, en acide nitrique et en gaz oxyde nitrique. 3° L'acide nitrostyphnique renferme une copule semblable, où 1 atome d'oxygène est uni à 1 atome d'acide nitreux. La formule la plus probable de l'acide nitropicrique est : $\dot{H} \dddot{N} + C^{12} H^4 O^2 \dddot{N}$.

Nitropicrates. L'acide nitropicrique donne des sels pour la plupart jaunes, cristallisables et brillants. Chauffés rapidement, les nitropicrates, surtout ceux qui ont pour base une terre alcaline, font explosion avec presque autant de violence que le fulminate argentique. *Liebig* assure que le nitropicrate plombique détonne par le choc, et qu'on pourrait s'en servir comme amorce des fusils à percussion. Les nitropicrates argentique, mercureux et mercurique brûlent comme de la poudre à tirer, avec bruissement et en répandant une vive lumière; mais la détonnation qu'ils produisent est beaucoup moins forte que celle qui accompagne la combustion des sels précédemment cités.

Le sel *potassique*, $\dot{K}$ pkr $\dddot{N}$, cristallise en longs prismes quadrilatères, étroits, jaunes, translucides, brillants. Il exige pour sa dissolution 260 parties d'eau à + 16°, et beaucoup moins d'eau bouillante; pendant le refroidissement de la dissolution chaude, il se dépose sous forme d'une masse composée d'aiguilles si fortement entrelacées, qu'elle abandonne difficilement l'eau qui remplit

les interstices. Quand la dissolution est moins concentrée, les cristaux, vus à la lumière réfléchie, paraissent tantôt rouges, tantôt verts. Le nitropicrate potassique est insoluble dans l'alcool. Les acides plus forts que l'acide nitropicrique décomposent ce sel; mais, d'un autre côté, l'acide nitropicrique dissous dans l'alcool, et versé dans une dissolution d'un sel dont l'acide est plus fort, tel que le nitre, produit un précipité de nitropicrate potassique. Chauffé dans un tube de verre fermé par un bout, ce sel entre d'abord en fusion, puis il se décompose avec une explosion violente, par laquelle le tube se trouve réduit en mille morceaux; les débris du tube de verre sont couverts de charbon. Le nitropicrate potassique ne contient point d'eau combinée. *Braconnot* assure qu'on s'en est servi avec succès contre les fièvres intermittentes.

Le sel *sodique*, $\dot{N}a\ pkr\ \dddot{N}$, cristallise en aiguilles d'un jaune clair, déliées, soyeuses, qui se dissolvent dans 20 à 24 parties d'eau à + 15°. Il est anhydre.

Le sel *ammonique*, $\dot{A}m\ pkr\ \dddot{N}$, cristallise en longues aiguilles aplaties ou en prismes jaunes, à six pans, qui, au soleil, offrent les couleurs de l'arc-en-ciel; ils entrent en fusion, et se subliment par l'action d'une douce chaleur. Chauffé rapidement, ce sel brûle sans détonner, et en laissant un résidu de charbon. Il est très-soluble dans l'eau.

Le sel *barytique* cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune foncé; il contient 12,05 pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation, dont 4 atomes ou 10,52 pour cent s'en vont à 100°. Ce sel est très-soluble. Il détonne comme de l'argent fulminant.

Si l'on chauffe le nitropicrate barytique, pendant plusieurs heures, à + 370°, il perd de l'acide, et le résidu brun est un soussel. Ce sel, chauffé plus fortement, détonne aussi avec beaucoup de violence. En faisant bouillir le sel neutre dans de l'ammoniaque caustique, on obtient, d'après *Marchand*, un soussel composé de $\dot{B}a^2\ pkr\ \dddot{N}$.

Le *nitropicrate strontique*, $\dot{S}r\ pkr\ \dddot{N}$, se dissout facilement dans l'eau bouillante, et se dépose en cristaux jaunes, durs, brillants, contenant 5 atomes ou 14,18 pour cent d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'alcool, qui s'empare d'une partie de l'eau

de cristallisation. Soumis à l'action de la chaleur ou bouilli dans de l'ammoniaque, il fournit, comme le sel précédent, un soussel.

Le sel *calcique*, $\dot{C}a\ pkr\ \dddot{N}$, se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en aiguilles quadrilatères, aplaties, qui détonnent comme le sel potassique. Il contient 5 atomes ou 15,30 pour cent d'eau. Il donne un sel basique.

Le sel *magnésique*, $\dot{M}g\ pkr\ \dddot{N}$, cristallise en longues aiguilles déliées, très-solubles. Il détonne violemment, et contient 5 atomes d'eau de cristallisation.

Nitropicrates plombiques. a. Le *sel neutre*, $\dot{P}b\ pkr\ \dddot{N}$, se précipite quand on verse goutte à goutte une solution de nitrate plombique dans une solution de nitropicrate ammonique, avec la précaution que tout l'acide nitropicrique ne soit pas précipité; il se produit un dépôt jaune, pulvérulent, soluble dans un peu d'eau. Desséché, il détonne violemment, tant sous le choc du marteau que par la chaleur.

b. Le *sesquisel*, $2\ \dot{P}b\ pkr\ \dddot{N} + \dot{P}b$, ou $\dot{P}b^3\ pkr\ \dddot{N}^2$, s'obtient, selon *Laurent*, en mêlant une solution bouillante de nitropicrate ammonique avec une solution faible, également bouillante, d'acétate plombique. Il se dépose ainsi deux sels différents: d'abord celui qui forme de petits cristaux jaune foncé, contenant 3 atomes ou 3,34 pour cent d'eau; puis,

c. Le *sel moulbasique*, $\dot{P}b\ pkr\ \dddot{N} + \dot{P}b\ \dot{H}$, qui cristallise en lamelles faciles à séparer du sel précédent par voie de lévigation et suspension. Il renferme 1,19 pour cent d'eau. Ce même sel se précipite, selon *Rieckher*, anhydre, quand on verse goutte à goutte une solution aqueuse bouillante d'acide nitropicrique dans une solution également bouillante d'acétate plombique. En traitant une solution froide de $Pb^2\ \bar{A}c$ par une solution de nitropicrate ammonique, on obtient le même précipité, mais avec une couleur orange clair, et contenant 5 atomes ou 9,19 pour cent d'eau.

d. Le *sel bibasique*, $\dot{P}b\ pkr\ \dddot{N} + 2\ \dot{P}b$ ou $\dot{P}b^3\ pkr\ \dddot{N}$, s'obtient quand on traite l'un des sels précédents par l'ammoniaque caustique, ou précipitant $\dot{P}b^3\ \bar{A}c$ par le nitropicrate ammonique.

e. Le *sel quadribasique*, $\dot{P}b\ pkr\ \dddot{N} + 4\ \dot{P}b$ ou $\dot{P}b^5\ pkr\ \dddot{N}$, se

forme quand on fait bouillir l'un des sels précédents dans de l'ammoniaque caustique, ou qu'on verse l'acétate plombique dans une solution d'acide nitropicrique, mêlé en excès avec de l'ammoniaque caustique. C'est une poudre amorphe, jaune foncé.

Tous ces sels détonnent par la chaleur, d'autant plus violemment que l'excès de base est plus grand.

Le nitropicrate plombique produit des sels doubles en versant dans les solutions du nitrate ou de l'acétate plombique, une solution de nitropicrate potassique, avec la précaution de ne pas précipiter la totalité de l'oxyde plombique. Quand on fait bouillir un mélange de 4 atomes d'acétate plombique et de 1 atome de nitropicrate potassique dissous dans l'eau, il se dépose, par refroidissement, des lamelles cristallines, brillantes, d'un jaune clair, composées de $\dot{P}b\,\overline{A}c + 2\,\dot{P}b\,pkr\,\dddot{N} + \dot{P}b$. Mais on peut aussi obtenir ces sels dans d'autres proportions.

Le *nitropicrate cuivrique*, $\dot{C}u\,pkr\,\dddot{N}$, est très-soluble, déliquescent, vert, peu cristallisable; exposé à la chaleur, il se décompose sans détonnation.

Les sels *ferreux*, *ferrique*, *cobaltique* et *mercurique* sont tous solubles dans l'eau.

Le sel *mercureux*, $\dot{H}\,pkr\,\dddot{N}$, obtenu par double décomposition à l'aide de dissolutions bouillantes, se dépose, pendant le refroidissement de la liqueur, sous forme de petits prismes triangulaires jaunes, qui exigent, pour leur dissolution, 1,200 parties d'eau froide.

Le sel *argentique*, $\dot{A}g\,pkr\,\dddot{N}$, est très-soluble. Il cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, agglomérées sous forme d'étoiles. Le meilleur moyen de l'obtenir est de mêler une dissolution bouillante du sel potassique avec du nitrate argentique, et d'évaporer la solution mixte. Selon *Dumas* et *Marchand*, il contient 1 atome d'eau de cristallisation. Ce sel et le sel précédent ne détonnent pas; ils brûlent comme de la poudre à tirer, avec un fort bruissement.

Transformation de l'acide nitropicrique. L'acide nitropicrique n'est pas attaqué par les réactifs oxygénants, tandis qu'il l'est par les corps réductifs : l'action est facile et énergique.

1. *Action de l'oxyde ferreux. Woehler* a trouvé que l'acide nitropicrique est réduit, par l'oxyde ferreux, à un acide copulé, qui,

à cause de sa couleur rouge de sang (de αἷμα, sang), a reçu le nom d'*acide nitrohématique*.

On obtient cet acide en mêlant l'acide nitropicrique exactement avec du sulfate ferreux, et faisant digérer le mélange avec de l'eau et de l'hydrate barytique. L'oxyde ferreux, mis en liberté, se transforme en oxyde ferrique aux dépens de l'acide nitropicrique, et un nouvel acide prend naissance. Cet acide se combine avec l'hydrate barytique, et le sel, ainsi obtenu, se dissout dans la liqueur, et la colore en rouge de sang. Après avoir séparé, au moyen de l'acide carbonique, l'excès de baryte contenu dans la liqueur, on précipite celle-ci par l'acétate plombique, on lave bien le précipité brun foncé, on le délaye dans l'eau, et on le décompose par le gaz sulfide hydrique. Le nouvel acide étant peu soluble, on chauffe la liqueur avec la masse décomposée, on la filtre, on épuise le sulfure plombique par l'eau bouillante, et on évapore les liqueurs ainsi obtenues jusqu'au point de cristallisation. L'acide se dépose alors en petits grains cristallins bruns. Il est presque sans saveur. Exposé à une douce chaleur, il commence par se liquéfier, et détonne ensuite sans répandre de lumière, en dégageant du cyanure ammonique, et laissant beaucoup de charbon qui brûle sans résidu. Il est peu soluble dans l'eau; la dissolution est jaune. L'acide nitrique le dissout, sans le changer, en acide nitropicrique.

On n'a pas déterminé la composition de cet acide.

Nitrohématates. Ces sels, en dissolutions aqueuses, sont d'un rouge de sang foncé. A l'état sec, ils sont d'un brun foncé, tirant quelquefois sur le vert, et doués d'un éclat métallique. Les sels alcalins et les sels ayant pour bases des terres alcalines détonnent comme de la poudre à tirer, quand on les chauffe. — Leur saveur est amère. Ils sont décomposés par d'autres acides, qui en précipitent l'acide nitrohématique; dans ce cas, la couleur foncée de la dissolution passe au jaune.

Le sel *nitrohématate ammonique* est une matière brune qui offre des traces de cristallisation. Quand on le chauffe, il détonne avec dégagement de lumière, et donne beaucoup de cyanure ammonique. Si l'on humecte un papier avec la dissolution de l'acide nitrohématique, et qu'on le tienne dans cet état au-dessus d'une liqueur qui exhale des vapeurs ammoniacales, le papier devient rouge, même quand la quantité d'ammoniaque est très-faible.

Le sel *barytique* est très-soluble; après la dessiccation, il est

d'un brun foncé, et doué d'un éclat métallique verdâtre; mais il n'a rien de cristallin.

Le sel *plombique* est insoluble, brun foncé, et, à l'état sec, noir comme de la poudre à tirer.

2. *Action du sulfide hydrique*. D'après les expériences de *Riekher*, on obtient un nouvel acide par l'action du sulfide hydrique. On avait employé pour cela l'acide nitropicrique retiré de l'aloès (*acide chrysolépique* de *Schunk*). On le fit dissoudre dans l'alcool, on satura la solution par l'ammoniaque, et on y introduisit du gaz sulfide hydrique jusqu'à refus d'absorption. Puis, on évapora la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité; on fit dissoudre le résidu dans un peu d'eau, et on traita la solution par l'acide acétique; il se déposa un acide jaune, confusément cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cet acide se dissolvait aussi dans l'éther, et s'y déposa, par l'évaporation, en lamelles rougeâtres. Il donna, avec la potasse et la baryte, des sels solubles; mais le sel barytique se déposa peu à peu sous forme de poudre. En mêlant le sel potassique avec du nitrate argentique, on obtint le sel argentique en cristaux de couleur foncée. Voilà tout ce que l'on en sait.

Bouilli avec de l'hydrate potassique en excès, l'acide nitropicrique se colore, d'après les expériences d'*Erdmann*, avec dégagement d'ammoniaque.

Acide nitrostyphnique (*Acidum nitrostyphnicum*) (1).

Bœttger et *Will* ont découvert cet acide en traitant différentes matières gommo-résineuses par l'acide nitrique. Ils l'appelèrent *acide styphnique*, de στυφνός, astringent, à cause de sa saveur. *Erdmann* le découvrit presque en même temps; il le retira de l'acide porrique et du porron, et l'appela *acide oxypicrique*, comme nous l'avons vu plus haut. Cet acide a été surtout étudié par *Bœttger* et *Will*.

Suivant ces deux chimistes, l'acide nitrostyphnique se prépare au moyen de la plupart des matières gommo-résineuses; ils le retirèrent de toutes les résines et huiles volatiles qu'ils avaient examinées, à l'exception du storax liquide, qui n'en donne que

(1) Voyez : *Acide styphnique, nouveau corps de la série picrique*, par Bœttger et Will. (Annales de Liebig, t. LXVIII, p. 273.)

(*Note du traducteur.*)

très-peu, et du sang-dragon et de l'opoponax, qui n'en fournissent pas du tout. On le retire, en outre, de l'extrait aqueux du bois de Fernambouc, du bois de campêche et du bois jaune. Lorsque l'acide styphnonitrique se produit, c'est un indice qu'on n'obtient aucun autre acide solide, tel que l'acide nitropicrique ou oxalique. Les matières qui servent le plus avantageusement à préparer l'acide nitrostyphnique, sont la gomme ammoniaque et l'*assa fœtida*. La dernière substance est la moins chère, et fournit environ 3 pour cent d'acide.

Mode de préparation. On introduit dans une capsule spacieuse de porcelaine des fragments d'*assa fœtida* de la grosseur d'une noix, et on y verse 4 à 6 parties d'acide nitrique pur de 1,2 densité; on chauffe ensuite le mélange jusqu'à + 70° ou 75°, et on l'ôte aussitôt du feu. Il s'établit un violent dégagement de gaz; la résine se ramollit, tombe en morceaux, et se dissout partiellement; la liqueur se couvre d'une écume jaune orange, dont on prévient le débordement par une fréquente agitation. Lorsqu'il ne se forme plus d'écume, la partie insoluble se trouve changée en une matière jaune citron, poisseuse comme de la glu. C'est un produit intermédiaire qui devient dur par le refroidissement, et facile à pulvériser; il détonne faiblement par la chaleur, et renferme de l'acide nitrique en combinaison. On remet ensuite la capsule sur le feu, et on pousse l'ébullition jusqu'à la dissolution de la matière, en remplaçant par des additions successives l'acide nitrique qui s'évapore. Ce n'est qu'au bout de 5 à 6 heures que la dissolution est complète. Elle peut cependant s'effectuer dans l'espace de 2 à 3 heures, si l'on y ajoute, de temps en temps, de l'acide nitrique concentré. La matière devient rouge brun, et finit par se changer en un sirop clair. On en prend alors un échantillon d'essai, et on l'étend d'eau; s'il se forme un précipité pulvérulent, jaune, sablonneux, c'est un signe que l'ébullition a été suffisamment prolongée; si le précipité est, au contraire, floconneux, il faudra continuer l'ébullition. Après quoi on évapore l'acide nitrique au bain-marie, autant que cela peut se faire; on mêle le résidu avec une grande quantité d'eau bouillante, on agite bien le mélange, et on y ajoute une solution de carbonate potassique, jusqu'à saturation de l'acide. L'alcali ne doit pas être mis en excès, parce qu'il dissoudrait une matière résinoïde que l'acide nitrique n'a pas suffisamment dissoute; cette matière vient nager à la sur-

face de la liqueur. Si elle se dissolvait à l'aide d'un excès d'alcali, la liqueur se colorerait par là en brun foncé.

On filtre la liqueur presque neutre à travers du papier brouillard gris; on l'évapore, et on l'abandonne à la cristallisation. On obtient ainsi une croûte cristalline rouge brun de nitrostyphnate potassique. En continuant l'évaporation, on se procure une nouvelle quantité de ce sel, et à la fin il ne reste plus qu'une eau mère brun foncé, qui ne donne plus que du salpêtre.

On dissout le styphnate potassique brun dans l'eau bouillante; on décolore la solution par le charbon animal, et on la fait cristalliser à plusieurs reprises. On dissout le sel, ainsi purifié, dans l'eau bouillante, et on traite la solution jusqu'à sursaturation de la potasse par l'acide nitrique : l'acide nitrostyphnique se précipite d'abord à l'état pulvérulent, puis il se dépose en petits cristaux sous forme de fougères; on les lave dans un peu d'eau froide, on les dessèche, et on les fait cristalliser dans de l'alcool bouillant anhydre.

L'acide nitrostyphnique, dissous dans l'alcool, se dépose, au bout de 2 à 3 heures, en longs prismes bien formés, à six pans, d'un jaune pâle, de 3 à 4 lignes de longueur, et à sommet tronqué. Il a une saveur un peu astringente, qui n'est ni acide ni amère. Il craque sous les dents, ne perd pas d'eau par la chaleur, fond, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Soumis à une chaleur plus forte, il se sublime en partie, pendant que la partie qui se décompose dégage des vapeurs inflammables. Il peut être enflammé à l'air libre, et brûle avec une flamme très-éclatante, en laissant du charbon. Chauffé brusquement et fortement, il fuse comme de la poudre à canon. Il est peu soluble dans l'eau à froid; à + 25°, il exige 100 parties d'eau pour se dissoudre, et environ 88 parties à + 62°. La solution est jaune; par l'ébullition, les vapeurs d'eau entraînent un peu d'acide. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout, sans altération, dans l'acide nitrique bouillant, tandis qu'il n'est guère soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, qui ne développe pas de chlore. Il n'est pas plus soluble dans l'acide acétique concentré que dans l'eau. Les solutions colorent la peau en jaune.

D'après les analyses concordantes de *Bœttger*, *Will* et *Erdmann*, l'acide nitrostyphnique, cristallisé et desséché à + 100°, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	29,420
Hydrogène.....	6	1,222
Nitrogène.....	6	17,140
Oxygène.....	16	52,218

Bœttger et *Will* déduisent de ces résultats la formule $\dot{H} + C^{12} H^4 N^6 O^{15}$. Mais à l'adoption de cette formule s'oppose la circonstance que l'atome d'eau est remplacé, dans les sels neutres, par 2 atomes de base. *Erdmann* établit la formule $2 \dot{H} + C^{12} H^2 N^6 O^{14}$, avec laquelle s'accordent les analyses du nitrostyphnate ammonique. *Bœttger* et *Will* ont analysé plusieurs nitrostyphnates, et ils ont trouvé la composition de l'acide $= C^{12} H^4 N^6 O^{15}$. Mais ils n'ont desséché ces sels qu'à + 100°, et beaucoup d'entre eux retiennent à cette température, 2, 3 et 4 atomes d'eau. Il est donc évident que ce qu'ils ont pris pour un sel anhydre retenait le dernier atome d'eau avec trop de force pour qu'il ait pu être expulsé à + 100°.

L'acide nitrostyphnique anhydre doit donc être considéré comme composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	12	31,751
Hydrogène	2	0,440
Nitrogène.....	6	18,498
Oxygène	14	49,311

Poids atomique : 2839,10. L'acide hydraté, $2 \dot{H} + C^{12} H^2 N^6 O^{14}$, a pour poids atomique 3064,06, et renferme 7,342 pour cent d'eau.

L'acide nitrostyphnique sature 2 atomes de base; il doit donc renfermer 2 atomes d'acide nitrique unis à 1 atome de copule. En déduisant de toute la formule les éléments $N^4 O^{10}$, on a pour la copule $C^{12} H^2 N^2 O^4$, que l'on pourrait, avec quelque probabilité, représenter par $C^{12} H^2 \dddot{N}$. La formule de l'acide anhydre sera alors $= 2 \ddot{N} + C^{12} H^2 O \dddot{N}$. Sa composition diffère donc de celle de l'acide nitropicrique, 1° en ce que l'acide nitrostyphnique renferme 2 atomes d'acide nitrique unis à la copule, et 2° en ce que la copule y contient 1 équivalent d'hydrogène, d'oxygène et d'a-

cide nitreux de moins que la copule de l'acide nitropicrique. En somme, l'acide nitrostyphnique contient 1 équivalent d'hydrogène de moins et 1 atome d'oxygène de plus que l'acide nitropicrique.

Nitrostyphnates. L'acide nitrostyphnique expulse à chaud l'acide carbonique. Ses sels s'obtiennent donc en saturant la solution chaude de l'acide par un carbonate. Les nitrostyphnates *neutres* renferment 2 atomes de base. Leur formule générale est : $2\,\dot{R}\,\dddot{N} + C^{12}H^{2}O\,\dddot{N}$. Ils sont d'un rouge orange, à moins que la base ne soit colorée, et leurs solutions sont jaunes. Leur saveur, que *Bœttger* et *Will* n'ont pas indiquée, est amère, selon *Erdmann*. Ils détonnent la plupart avec violence, si on les chauffe rapidement. Ils sont généralement plus ou moins solubles dans l'eau. Les sels à base alcaline, en solution aqueuse, se précipitent sous forme de poudre jaune ou jaune rougeâtre, si l'on y ajoute un excès d'alcali caustique ou carbonaté. Les nitrostyphnates sont, en général, plus solubles que les nitropicrates correspondants. Plusieurs des sels neutres peuvent former des bi-nitrostyphnates par l'addition d'un second atome d'acide. La formule générale de ces sursels est : $\dot{R}\,\dddot{N} + \dot{H}\,\dddot{N} + C^{12}H^{2}O\,\dddot{N}$. Ils sont un peu moins solubles dans l'eau que les sels neutres de la même base, et leur couleur est d'un jaune clair. Par la chaleur, ils perdent d'ordinaire une partie de l'acide, qui se sublime, et le résidu détonne. En traitant leur solution aqueuse bouillante par un carbonate, tel que les carbonates cobaltique, niccolique et cuivrique, on sature l'atome d'acide libre, et on obtient un sel neutre, où les deux atomes d'acide nitrique sont saturés par des bases différentes. On fait digérer ces sels en dissolution avec du charbon animal; la base faible se précipite, tandis que la base forte tient en solution le sursel.

Les nitrostyphnates ressemblent tellement aux nitropicrates, qu'il est aisé de les confondre les uns avec les autres. Un moyen facile de les reconnaître consiste à traiter les acides par les sulfates ferreux et barytique : l'acide nitropicrique devient rouge de sang, et l'acide nitrostyphnique, vert ou d'un vert brun. Quand on traite les sels neutres par l'acide sulfurique concentré, les nitrostyphnates laissent une fois plus de sulfate que les nitropicrates.

Nitrostyphnates potassiques. a. Le sel *neutre*, par l'évaporation à une douce chaleur ou par le refroidissement d'une solution sa-

turée bouillante, se dépose en mamelons jaune orange, formés par des aiguilles partant d'un centre commun. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, et exige pour se dissoudre 58 parties d'eau à + 23°. Il renferme 1 atome d'eau de cristallisation, qui ne s'en va pas à + 100°. b. Le *bisel* s'obtient en dissolvant ensemble 1 atome du sel précédent et 1 atome d'acide nitrostyphnique dans l'eau bouillante, et faisant cristalliser la solution. Il forme des aiguilles capillaires qui, après la séparation de l'eau mère, se tassent en une poudre grenue, sablonneuse au toucher. Dans une solution moins concentrée, il ne se dépose en cristaux plus gros et compactes qu'au bout de 24 à 48 heures. Il renferme, outre 1 atome d'eau basique, 2 atomes ou 5,98 pour cent d'eau de cristallisation, qui est expulsée à + 100°.

Le *nitrostyphnate sodique* cristallise en petites aiguilles d'un jaune clair, qui se réunissent souvent en mamelons globuleux. Il renferme 6 atomes d'eau, dont 5 atomes ou 13,3 pour cent s'en vont à + 100°. Ce sel ne paraît pas être susceptible de se combiner avec plus de 1 atome d'acide.

Nitrostyphnates ammoniques. a. Le sel *neutre* est assez soluble dans l'eau, et cristallise en longues aiguilles jaune orange, anhydres. b. Le *bisel* cristallise, dans une solution faible, sous forme d'aiguilles aplaties, d'un jaune clair, longues d'un pouce. Mais, par le refroidissement brusque d'une solution très-concentrée, il cristallise en un tissu de petites aiguilles capillaires. Il contient, outre l'eau basique, 2 atomes ou 6,4 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°. Ces sels ammoniques détonnent faiblement par la chaleur.

Le *nitrostyphnate barytique* cristallise en aiguilles courtes, capillaires, contenant 5 atomes d'eau, dont 2 atomes ou 5,23 pour cent s'en vont à + 100°. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Le *nitrostyphnate strontique* est plus soluble que le sel précédent, et cristallise en gros mamelons formés de longues aiguilles concentriques, d'un jaune clair, contenant 5 atomes d'eau de cristallisation, dont 3 atomes ou 7,18 pour cent s'en vont à + 100°.

Le *nitrostyphnate calcique* est soluble, et cristallise en aiguilles jaunes, groupées en mamelons, contenant 4 atomes ou 10,14 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°.

Le *nitrostyphnate magnésique* est si soluble, qu'on l'obtient difficilement cristallisé en mamelons. Par la dessiccation, le résidu

s'affaisse d'ordinaire en une masse jaune clair, qui, à + 100°, perd 9,1 pour cent d'eau.

Nitrostyphnate manganeux. On n'a étudié que le bisel, qui est très-soluble, et cristallise, par l'évaporation spontanée, en grandes tables rhomboïdales, épaisses, d'un jaune clair, quelquefois longues de 1 pouce, et de $\frac{1}{4}$ de pouce de large. Il renferme 12 atomes d'eau de cristallisation, dont 10 atomes ou 23,68 pour cent s'en vont à + 100°. Soumis à la chaleur, il devient d'abord rouge, puis il fond dans son eau de cristallisation. Le sel sec brûle comme de la poudre à canon.

Le *nitrostyphnate ferreux* est très-soluble; il ne s'obtient que difficilement sous forme de cristaux réguliers, et forme une masse cristalline vert foncé.

En mêlant le nitrostyphnate ammonique avec une solution de sulfate ferrico-potassique, on obtient, par l'évaporation, un sel en cristaux jaunes. On ne sait pas encore d'une manière certaine si c'est un sel ferrique pur, ou un sel double à base de potasse et d'oxyde ammonique.

Le *nitrostyphnate cobaltique* cristallise en aiguilles brunes réunies en mamelons, quelquefois de 2 lignes de longueur. Il contient 8 atomes d'eau de cristallisation, dont 4 atomes ou 9,62 pour cent s'en vont à + 100°.

Ce sel forme, avec la *potasse*, un *sel double*, $\dot{K}\,\dddot{N} + \dot{Co}\,\dddot{N} + C^{12}H^{2}O\,\dddot{N}$, qui cristallise en groupes mamelonnés; il renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, dont 1 atome s'en va à + 100°.

Le *nitrostyphnate niccolico-potassique* forme des croûtes cristallines brunes, contenant 4 atomes d'eau de cristallisation, dont rien ne s'en va à + 100°.

Le *nitrostyphnate zincique* est si soluble, qu'il ne cristallise que d'une solution sirupeuse dans le dessiccateur. Il forme des aiguilles jaunes, groupées en mamelons, contenant 9 atomes d'eau de cristallisation, dont 3 atomes ou 3,6 pour cent s'en vont à + 100°. Il s'humecte à l'air.

Le *nitrostyphnate plombique* n'a été obtenu qu'à l'état de sous-sel, en versant goutte à goutte une solution d'acide nitrostyphnique dans une solution d'acétate plombique; c'est un précipité jaune clair et floconneux. Il renferme 4 atomes d'oxyde plombique et 2 atomes d'eau, de sorte qu'on peut le regarder comme com-

posé de 1 atome de sel neutre et de 2 atomes d'hydrate plombique, dont l'eau ne s'en va pas à + 100°. Il détonne violemment par la simple pression et le broiement dans un mortier. On n'a pas examiné comment il se comporte en digestion avec une solution de l'acide.

Le *nitrostyphnate cuivrique* se dissout dans l'eau en brun, et se dépose, par l'évaporation spontanée, en aiguilles vert clair, contenant 9 atomes d'eau, dont 6 atomes ou 13,93 pour cent s'en vont à + 100°. Il détonne avec une extrême violence.

Le *nitrostyphnate cuprico-potassique* cristallise en aiguilles groupées sous forme de mamelons, contenant 5 atomes d'eau de cristallisation, dont 3 atomes ou 5,75 pour cent s'en vont à + 100°. Le sel ainsi desséché détonne violemment par la chaleur.

Le *nitrostyphnate cuprico-ammonique* forme des cristaux courts, épais, bruns, contenant 7 atomes d'eau de cristallisation, dont 6 atomes ou 14,8 pour cent s'en vont à + 100°. Par la chaleur, il brûle comme une traînée de poudre à canon.

Le *nitrostyphnate argentique* s'obtient le mieux en dissolvant du carbonate argentique, à tout au plus + 60°, dans une solution d'acide nitrostyphnique. On le prépare aussi en mêlant ensemble, à une température de + 60°, des solutions de nitrostyphnate ammonique et de nitrate argentique; par le refroidissement, il cristallise en groupes cristallins composés d'un tissu d'aiguilles aplaties jaune clair. Par une cristallisation très-lente, le sel forme des lamelles, semblables à des feuilles de palmier. Il ne peut être soumis à l'ébullition sans qu'il n'y ait réduction d'argent. Après la dessiccation à + 100°, il contient 2 atomes d'eau de cristallisation.

Transformations de l'acide nitrostyphnique. 1. *Action des corps réductifs.* Une solution concentrée d'acide nitrostyphnique dissout facilement le fer et le zinc; il se dégage très-peu d'hydrogène, comparativement à la quantité de métal dissous. La solution se colore en vert foncé ou vert brun, et elle renferme un acide altéré qui n'a pas été examiné. Le sulfure ferrique s'y dissout avec un très-faible dégagement de sulfide hydrique.

En sursaturant une solution alcoolique d'acide nitrostyphnique par de l'alcool, et en y introduisant du sulfide hydrique jusqu'à saturation, on obtient une liqueur colorée en rouge brun, qui, par l'évaporation, donne une matière noire. De l'eau, versée sur

cette matière, dissout un sel qui a toute l'apparence du nitrostyphnate ammonique, mais qui n'a pas été analysé; il reste un mélange de soufre et un produit noir pulvérulent, qui n'a pas été non plus examiné.

2. *Action des acides.* L'*eau régale* transforme l'acide nitrostyphnique en acide oxalique. Quand on distille un mélange des deux acides avec de l'alcool, il passe, selon *Erdmann*, en même temps que l'alcool, un corps oléagineux qui, par son odeur et son aspect, ressemble à l'oxalate éthylique, mais qui n'a pas été examiné davantage.

II. Acides produits par l'action des bases salifiables sur des matières organiques.

Acide amygdalique (*Acidum amygdalicum*) (1).

Les amandes amères contiennent un corps particulier, appelé *amygdaline;* on l'en retire cristallisé. Sa composition empirique a été représentée par $C^{40} H^{54} N^{2} O^{22}$. C'est un corps qui, traité par des bases fortes, donne l'acide amygdalique.

Cet acide a été découvert par *Liebig* et *Woehler*. Il se forme lorsqu'on traite une solution d'amygdaline dans l'eau par une base forte. Dans cette opération, il ne se produit que de l'acide amygdalique qui se combine avec la base, et de l'ammoniaque qui se dégage. Pour cette préparation, ils se sont servis de préférence de l'hydrate barytique. Après un quart d'heure d'ébullition, la formation d'ammoniaque est terminée. La baryte est exactement précipitée par l'acide sulfurique, et la liqueur filtrée est évaporée au bain-marie jusqu'à siccité. L'acide reste sous la forme d'une masse gommeuse, transparente, incolore. Il s'humecte à l'air, et si on le place dans un endroit chaud, il montre, après quelque temps, des traces de cristallisation. Il donne une saveur acide, rougit le tournesol, est insoluble dans l'alcool anhydre, un peu soluble dans l'alcool aqueux, et insoluble dans l'éther. Chauffé avec de l'oxyde manganique, il n'éprouve point d'altération; mais si on ajoute de l'acide sulfurique, on obtient de l'huile d'amandes

(1) Voyez : *Sur l'amygdaline et l'acide amygdalique*, par Liebig et Woehler. (Annales de Liebig, t. XXII, p. 1-24.)

(*Note du traducteur.*)

amères, de l'acide formique et de l'acide carbonique. Les mêmes produits s'obtiennent en soumettant les amygdalates au même traitement.

Liebig et *Woehler* ont trouvé l'acide amygdalique combiné à 1 atome de baryte, composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	40	52,446
Hydrogène.....	52	5,663
Oxygène.....	24	41,891

Son atome pèse 5929,28.

Dans la formation de l'acide amygdalique, l'amygdaline perd les éléments de 1 équivalent d'ammoniaque, par l'accession de 2 atomes d'eau. En supposant que l'amygdaline soit une imide d'acide amygdalique, on pourra admettre que cette imide, $\ddot{N}H$, décompose 2 atomes d'eau, pour former de l'ammoniaque avec l'hydrogène de l'eau, pendant que l'oxygène se porte sur le reste pour former de l'acide amygdalique.

Le grand nombre d'atomes d'oxygène paraît démontrer que l'acide amygdalique appartient à la classe des acides copulés.

Amygdalates. La plupart des amygdalates sont solubles. Jusqu'ici on n'a examiné que le *sel barytique;* j'ai déjà indiqué la manière de le préparer. On élimine l'excès de baryte par l'acide carbonique, et, après avoir concentré la liqueur, on la filtre, pour séparer le carbonate précipité; après quoi on fait évaporer la liqueur au bain-marie. Le sel ne cristallise pas, mais il se dessèche en une masse gommeuse qui, chauffée à + 140°, perd de l'eau, et devient par là blanc de lait et analogue à la porcelaine. Après ce traitement, le sel est facile à pulvériser; et si on l'expose à l'air, il attire de nouveau 7 pour cent d'humidité. Il supporte une température de + 190° sans se décomposer.

Le *sel plombique* s'obtient par double décomposition; mais lorsqu'on le lave, il s'en dissout une grande quantité, et, après la dessiccation, la partie non dissoute renferme beaucoup de carbonate plombique.

Le *sel argentique* est soluble; la solution commence bientôt à déposer de l'argent métallique, et à exhaler une odeur d'acide formique.

ACIDE ASPARTIQUE (*Acidum asparticum*) (1).

La racine de guimauve, les asperges, et en général les plantes étiolées, renferment un corps particulier, cristallin, appelé *asparagine* ou *aspartine*, et qui, d'après *Pelouze*, se compose de $C^8 H^{16} N^4 O^5$, et, d'après *Liebig*, de $C^4 H^8 N^2 O^3$. *Henry* et *Plisson* découvrirent qu'en faisant bouillir ce corps avec une base salifiable, il se dégage de l'ammoniaque, et le nouvel acide qui s'unit à la base a reçu le nom d'*acide aspartique*. Cet acide fut ensuite étudié par *Pelouze* et *Boutron-Charlard*, ainsi que par *Liebig*.

Pelouze et *Boutron-Charlard* prescrivent de faire bouillir l'asparagine avec un excès d'hydrate barytique, jusqu'à ce qu'il ne se développe plus d'ammoniaque; de filtrer ensuite la liqueur, et d'en précipiter la baryte, à la chaleur de l'ébullition, par l'acide sulfurique étendu: la liqueur filtrée pendant l'ébullition, et abandonnée au refroidissement, dépose l'acide en cristaux nacrés ou d'un éclat soyeux. *Henry* et *Plisson* proposent de faire bouillir l'asparagine en poudre avec de l'eau et de l'oxyde plombique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; de décomposer la masse par le gaz sulfide hydrique, d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité, et d'épuiser le résidu par l'alcool bouillant. L'acide se dépose de la dissolution alcoolique sous forme de très-petites paillettes. Il est sans odeur et d'une saveur faible, avec un arrière-goût de bouillon de viande. A la distillation sèche, il donne des produits ammoniacaux, et, jeté sur des charbons ardents, il répand une odeur de plumes brûlées. A la température de + 8°,5, il exige, pour se dissoudre, 128 parties d'eau; il se dissout mieux dans l'eau bouillante, et se dépose, pendant le refroidissement de la dissolution, sous forme d'une poudre cristalline. Il est insoluble dans l'alcool anhydre, et moins soluble dans l'alcool aqueux que

(1) Voyez: *Sur l'identité du malate acide d'althéine avec l'asparagine*, par A. Plisson. (Annales de chimie et de physique, t. XXXVI, p. 175.)

Recherches sur les substances organiques azotées, par A. Plisson et Henry fils. (Monographie de l'asparagine.) (Annales de chimie et de physique, t. XLV, p. 304.)

Mémoire sur l'asparamide (*asparagine*) *et l'acide asparamique* (*aspartique*), par Boutron-Charlard et Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 90.)

Sur la composition de l'asparamide et de l'acide aspartique, par Liebig. (Annales de Liebig, t. VII, p. 146.)

(*Note du traducteur.*)

dans l'eau. Sa dissolution aqueuse rougit le papier de tournesol, mais elle ne trouble que faiblement une dissolution de savon. Il se dissout dans l'acide sulfurique, et décompose cet acide à l'aide de la chaleur. L'acide nitrique peut être distillé sur de l'acide aspartique, sans que ces deux acides réagissent l'un sur l'autre. L'acide aspartique est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau.

La composition de l'acide aspartique a été déterminée par *Henry* et *Plisson*, par *Pelouze* et *Boutron*, et en dernier lieu par *Liebig*. Les résultats diffèrent, en ce que les premiers ont trouvé 1 équivalent d'hydrogène de plus que le dernier.

L'acide aspartique, en combinaison avec les bases, se compose de :

	Pel. et Bout.		Liebig.	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	8	41,420	8	41,780
Hydrogène.	12	5,161	10	4,338
Nitrogène.	2	12,065	2	12,170
Oxygène.	6	41,354	6	41,712

Le poids atomique, d'après les analyses de *Pelouze* et *Boutron*, est = 1450,9, et, d'après l'analyse de *Liebig*, = 1438,41. Il serait facile de contrôler l'exactitude de ces résultats; dans le premier cas, la combustion devra donner un quart d'eau de plus que dans le dernier. L'acide desséché à + 120° est, suivant *Pelouze* et *Boutron-Charlard*, $= \dot{H} + C^8 H^{12} N^2 O^6$; il a pour poids atomique 1563,38, et contient 7,915 pour cent d'eau basique. D'après *Liebig*, l'acide cristallin, desséché à l'air, renferme en outre 1 atome d'eau de cristallisation.

Pendant la formation de cet acide à l'aide de l'asparagine, il se développe, selon *Pelouze* et *Boutron-Charlard*, 1 équivalent d'ammoniaque, pendant que l'acide absorbe 1 atome d'eau. Ceci a toujours lieu lorsqu'on traite une amide par une base : $N H^3$ décompose 1 atome d'eau, et forme avec l'hydrogène de celle-ci de l'ammoniaque, pendant que l'oxygène s'unit à l'acide. *Pelouze* considère donc l'asparagine comme l'amide de l'acide aspartique $= N H^2 + C^8 H^{12} N^2 O^5$, et propose de l'appeler *asparamide*. Mais cette manière de voir ne s'accorde pas avec la formule que *Liebig*

donne à l'acide aspartique. *Liebig* admet que 2 atomes d'asparagine $= C^8 H^{16} N^4 O^6$ perdent 1 équivalent d'ammoniaque, et que le résidu contribue à former l'acide, qui renferme alors 1 équivalent d'hydrogène de moins. D'après ces explications, il serait important de s'assurer de quel côté est l'exactitude dans l'analyse.

Piria, qui admet les formules de *Liebig* comme exactes, fait observer que la composition de l'asparagine s'accorde avec celle d'une amide de l'acide malique $= \mathrm{N}\,H^2 + C^4 H^4 O^3$; et il croit que l'asparagine, traitée par l'acide chlorhydrique, donne du sel ammoniac et de l'acide malique. D'après ce chimiste, l'acide aspartique est une combinaison d'asparagine avec l'acide malique, c'est-à-dire de l'acide *malamique* $= \mathrm{N}\,H^2 C^4 H^4 O^3 + C^4 H^4 O^4$. Mais pour que cette explication fût vraie, il faudrait que l'acide aspartique renfermât 7 atomes d'oxygène; toutes les analyses n'en donnent que 6 atomes. En résumé, la manière de voir qui réunit le plus de chances de probabilité est celle de *Pelouze*. Ce chimiste trouva que l'aspartate argentique bien sec laisse, après la combustion, de l'argent métallique qui, à l'état d'oxyde, correspond précisément à la moitié du poids du sel, ce qui s'accorde très-bien avec le poids atomique de l'acide, $= 1450,9$, le poids atomique de l'oxyde argentique étant $= 1449,66$. Au reste, il paraît évident que c'est un acide copulé.

Aspartates. Les aspartates neutres sont pour la plupart solubles dans l'eau. Ils ont une saveur analogue à celle du bouillon de viande, et la saveur des sels à base d'oxyde métallique est en même temps styptique.

Pelouze a remarqué que l'acide aspartique a une tendance particulière à former des soussels. Il a obtenu des soussels barytique, calcique, magnésique, plombique et cuivrique.

L'*aspartate potassique* est déliquescent et incristallisable; parmi le grand nombre de sels métalliques avec lesquels on l'a mêlé, les suivants sont les seuls qu'il précipite plus ou moins abondamment : acétate et sous-acétate plombiques, nitrate mercureux et nitrate argentique. Ces précipités sont solubles, tant dans l'acide nitrique que dans un excès du sel métallique.

L'*aspartate sodique* est cristallisable.

L'*aspartate ammonique* cristallise difficilement, et devient acide par l'évaporation.

L'*aspartate barytique* se présente sous forme de petits cristaux blancs, opaques.

L'*aspartate calcique* a un aspect gommeux. En se combinant avec une fois autant de base, il donne un soussel cristallisable qui réagit à la manière des alcalis, et ne précipite, parmi les sels métalliques, que ceux à base d'oxydes plombique, ferrique et argentique.

L'*aspartate magnésique* se présente également sous forme d'une masse gommeuse, tant à l'état neutre qu'à l'état de soussel. Selon *Wittstock*, qui a extrait ce sel directement de la racine de guimauve, il se dépose sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on abandonne à l'évaporation les eaux mères alcooliques qui ont donné de l'asparagine. Si l'on dissout cette poudre dans l'eau, et qu'on évapore cette dissolution, l'aspartate magnésique se sépare sous forme d'une pellicule cristalline, et la liqueur se dessèche en un amas cristallin, parfaitement blanc. Ce sel ne se boursoufle pas quand on le brûle.

L'*aspartate zincique* affecte la forme de grains cristallins.

L'*aspartate niccolique* est sous forme d'une masse verte, friable, fendillée.

L'*aspartate cuivrique* est peu soluble dans l'eau pure; il s'en dépose en petites aiguilles bleues, à éclat soyeux. L'aspartate sodique dissout ce sel, à l'aide de la chaleur, en un liquide bleu foncé, qui peut être évaporé à l'aide de la chaleur, sans que les deux sels se séparent; mais, par le refroidissement, le sel cuivrique cristallise seul.

ACIDE GLUCIQUE (*Acidum glucicum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1837, par *Persoz*, qui l'obtint à l'état de glucate barytique, en chauffant le sucre de raisin avec de la baryte. Plus tard, *Péligot* le prépara en dissolvant l'hydrate calcique dans une solution de sucre de raisin jusqu'à saturation:

(1) Voyez: *Mémoire sur le sucre, la dextrine, etc.* (Journal de chimie médicale, 1837, p. 417.)

Production d'un nouvel acide par l'influence des alcalis sur le sucre d'amidon, par Péligot. (Notice préalable dans le *Journal des Débats*. Annales de Liebig, t. XXXIII, p. 169.)

(*Note du traducteur.*)

la liqueur, d'une forte réaction alcaline, exposée pendant un mois à la température ordinaire de l'été, dans un vase ouvert, devient d'un jaune foncé et neutre. Il donna au produit obtenu le nom d'*acide kalisaccharique*. *Mulder* fit ensuite voir qu'on le prépare aussi par l'influence des acides faibles sur le sucre de raisin, et il l'appela *acide glucique*, nom qui a été conservé. *Mulder* et *Péligot* sont arrivés aux mêmes résultats analytiques.

La méthode de préparation la plus facile est celle indiquée par *Persoz*. On chauffe un mélange de sucre de raisin, avec de l'hydrate barytique cristallin, jusqu'à + 100°. La masse se boursouffle, développe de la chaleur, et, au bout de quelques instants, la combinaison est achevée. On la dissout ensuite dans l'eau ; la solution est jaune ; on la traite par de l'acétate plombique, ajouté par portions successives, et en agitant continuellement le mélange : il se précipite d'abord le principe colorant. Dès que la solution est devenue incolore, on la filtre, et on la précipite complétement : on lave le précipité, et on le décompose, dans l'eau, par du sulfide hydrique ; on obtient une solution d'acide glucique, on la filtre, et on l'évapore dans le vide.

Voici le mode de préparation indiqué par *Mulder :* On dissout le sucre de raisin dans de l'acide sulfurique très-étendu, et on fait bouillir la solution, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de dépôt noir ou brun. Ce dépôt est de l'humine et de l'acide humique, provenant d'une décomposition particulière du sucre de raisin. Environ un sixième du sucre se trouve ainsi transformé : le reste sert à la production de l'acide glucique. Les éléments de l'acide sulfurique ne prennent aucune part à la formation de cet acide : l'action de l'acide sulfurique est purement catalytique.

On filtre la liqueur ; elle est brune, et contient, outre l'acide glucique, encore un autre acide, l'*acide apoglucique*, produit de transformation de l'acide glucique, qui commence déjà à prendre naissance avant que tout le sucre soit changé en acide glucique. On sature cette solution brune bouillante par du carbonate calcique : il se forme du sulfate calcique (gypse) qui se dépose, et de l'acide glucique et de l'apoglucate calcique qui reste en dissolution. Le gypse reste sur le filtre, et on a soin de l'enlever de temps en temps ; on évapore le liquide filtré jusqu'à consistance sirupeuse, et on le mêle avec de l'alcool, qui précipite l'apoglucate calcique et dissout le glucate de la même base. On chasse

l'alcool par la distillation, on dissout le résidu dans l'eau, et on traite la solution, comme d'après la méthode précédente, par de l'acétate plombique.

L'acide glucique ne cristallise pas. Évaporé dans le vide, il reste à l'état d'une masse solide, amorphe, de saveur acide, non volatile, et déliquescente à l'air. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse absorbe l'oxygène de l'air, en devenant d'abord jaune, puis brune, à mesure qu'il se produit de l'acide apoglucique. L'acide desséché à + 100° brunit en perdant beaucoup d'eau.

L'acide glucique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	8	51,657
Hydrogène.	10	5,364
Oxygène..	5	42,979

Poids atomique : 1163,36. Formule : $C^8 H^{10} O^5$. Le sucre de raisin est considéré $= C^{12} H^{24} O^{12}$. 2 atomes de sucre de raisin donnent naissance à 3 atomes d'acide glucique et 9 atomes d'eau.

Les *glucates* n'ont guère été étudiés. En général, ils sont solubles dans l'eau ; mais ainsi dissous, ils se décomposent, par l'influence de l'air, bien plus rapidement que l'acide libre : la liqueur se colore en brun.

Glucates calciques. a. Le *sel neutre* s'obtient en saturant exactement l'acide glucique par la chaux. En mêlant la solution filtrée à de l'alcool le sel se précipite à l'état gélatineux. On le lave à l'alcool dans un flacon fermé, car il se décompose, par l'acide carbonique de l'air, en un sursel qui se dissout dans l'alcool, et en un soussel calcique qui se dépose. On le dessèche ensuite dans le vide. On peut le conserver à l'état sec, sans qu'il s'altère à l'air. Humide, il ne tarde pas à jaunir. Il est très-soluble dans l'eau ; mais la moindre quantité d'acide carbonique suffit pour troubler la solution, en donnant naissance à un dépôt de carbonate calcique. Il est insoluble dans l'alcool. *b.* Le *bisel* s'obtient en traitant l'acide glucique par le carbonate calcique : l'acide décompose exactement la quantité nécessaire de carbonate pour former

du biglucate, qui reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse épaisse visqueuse ; elle durcit peu à peu, et devient cristalline.

Glucates plombiques. a. Le *sel neutre* est soluble dans l'eau. *b.* Le *sursel* $\dot{P}b^2 + C^8 H^{10} O^5$ s'obtient en précipitant un glucate par du sous-acétate plombique. Il faut le laver dans de l'eau exempte d'acide carbonique, et le dessécher dans le vide.

Le *glucate cuivrique* est soluble.

Les *glucates mercureux* et *argentique* forment, par voie de double décomposition, des précipités blancs.

Transformations de l'acide glucique. a. Action des acides concentrés. L'acide glucique, dissous dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique fumant, se dissout très-rapidement en une masse brune contenant de l'humine et de l'acide humique.

b. Action de l'air. Pendant que l'acide glucique ou les glucates brunissent à l'air en absorbant de l'oxygène, il se produit un acide nouveau découvert par *Mulder,* et qui porte le nom de

Acide apoglucique. Nous avons vu que cet acide se forme déjà en même temps que l'acide glucique, et qu'après avoir saturé ces deux acides par du carbonate calcique, on précipite l'apoglucate calcique par de l'alcool.

Le précipité brun obtenu par l'alcool, on le dissout dans très-peu d'eau, on sépare le sulfate calcique à l'aide du filtre, puis on traite la solution étendue par l'acétate plombique, et on décompose le précipité lavé dans l'eau par du sulfide hydrique. On évapore jusqu'à siccité la solution de l'acide apoglucique.

L'acide apoglucique est une matière amorphe, d'un beau brun, qui ne s'humecte pas à l'air. Il rougit le papier de tournesol, et se dissout facilement dans l'eau : la solution est brune. L'acide est très-peu soluble dans l'alcool, et n'est pas précipité par l'eau. Il est insoluble dans l'éther.

D'après l'analyse du sel plombique, l'acide apoglucique se compose, selon *Mulder,* de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	59,712
Hydrogène.....	18	4,960
Oxygène.....	8	35,328

Poids atomique : 2264,48. L'acide desséché à + 120° est $= 2\dot{H}$

$+ C^{48} H^{44} O^{6}$; il a pour poids atomique 2489,44, et renferme 9,036 pour cent d'eau.

Les *apoglucates* sont la plupart solubles et bruns. Ils n'ont pas de tendance à cristalliser. Ils sont insolubles dans l'alcool. Les solutions d'apoglucates potassique, sodique, ammonique, barytique et calcique sont d'un rouge foncé.

L'*apoglucate calcique* forme une masse brune, amorphe, facile à réduire en poudre. L'alcool et le charbon animal le précipitent si complétement, que la liqueur se décolore. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation, qui ne s'en va pas à + 130°.

L'*apoguclate plombique* est un précipité brun, un peu soluble pendant le lavage. A + 138°, il est anhydre.

L'*apoglucate cuivrique* est un précipité brun, insoluble.

L'*apoglucate argentique* est un précipité brun, et assez soluble dans l'eau pour qu'il se dissolve considérablement pendant le lavage.

Transformations de l'acide apoglucique: 1. *Action du chlore*. En faisant arriver du gaz chlore dans une solution d'apoglucate calcique, il se précipite un corps brun, humoïde : la solution se décolore, et renferme alors de l'acide formique.

2. *Action des acides*. *a*. L'*acide sulfurique* change l'acide glucique en un acide humoïde. *b*. L'*acide nitrique* le change, par l'ébullition, en acide oxalique.

Acide glycérique (*Acidum glycericum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1844, par *Gottlieb*, qui l'obtint en traitant la canne à sucre par de l'hydrate potassique fondu. Il l'appela *acide métacétonique*, parce qu'il se forme par l'oxydation d'un liquide volatil, nommé *métacétone*. Plus tard, *Redtenbacher* trouva qu'on l'obtient aussi par une fermentation lente de la glycérine ; c'est pourquoi je propose de l'appeler *acide glycérique* : le nom de *métacétone* doit être rejeté.

On prépare l'acide glycérique de plusieurs manières. On dissout

(1) Voyez : *De l'action de la potasse sur le sucre de canne, la gomme, l'amidon, la mannite*, par Joh. Gottlieb. (Annales de Liebig, t. LII, p. 121.)

Production nouvelle de l'acide métacétonique, par Redtenbacher. (Annales de Liebig t. LVII, p. 174.)

(*Note du traducteur.*)

de l'hydrate potassique dans si peu d'eau, que la masse, fondue à chaud, se solidifie par le froid ; puis on y ajoute, au moment de la fusion de l'hydrate potassique, du sucre de canne en poudre ou de l'amidon par petites portions, en agitant le mélange. Le sucre ou l'amidon doit être le tiers de l'hydrate potassique employé ; de même que la chaleur ne doit pas être plus forte que ne l'exige la fusion. Pour avoir un produit en quantité un peu notable, il faut se servir d'au moins 1 à 2 livres de sucre. Le mélange se colore en brun, et dégage de l'hydrogène, qu'accompagne une odeur de caramel. Cette odeur est bientôt suivie d'une autre, plus aromatique. Au bout de quelques minutes, lorsque l'action s'est un peu ralentie, on a une masse demi-liquide, qui écume jusqu'à disparition de la couleur brune ; après quoi on la laisse se solidifier par le refroidissement. On la dissout dans très-peu d'eau, on entoure la solution d'un mélange réfrigérant, et on y ajoute, par petites portions successives, de l'acide sulfurique étendu. Il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et il se précipite du bioxalate potassique en abondance, si l'on ajoute l'acide sulfurique en quantité suffisante. On décante la liqueur, et on la distille : il passe, en même temps que l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide glycérique. On fait bouillir le liquide distillé avec de l'oxyde mercurique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique. On a ainsi pour but de détruire l'acide formique, qui se change, aux dépens de l'oxyde, en eau et acide carbonique. On sépare par le filtre l'oxyde non dissous, et on le lave à l'eau bouillante. On ajoute l'eau de lavage à la solution, et on précipite le mercure par le sulfide hydrique ; on sature le liquide filtré exactement par le carbonate sodique, et on l'évapore jusqu'à cristallisation, pour séparer les sels des deux acides.

Une méthode de préparation plus avantageuse, mais plus lente, consiste à mêler la glycérine (principe doux des savons) avec de la levure de bière, et à exposer le mélange, pendant quatre à cinq mois, dans un endroit dont la température soit de + 20° à 30°. La liqueur fermente légèrement, et s'acidifie. On sature de temps en temps l'acide par du carbonate sodique, on agite le mélange ; et si au bout de quelques semaines il ne s'est pas développé d'acide, c'est un indice que toute la glycérine est détruite. On filtre ensuite la liqueur limpide, on la concentre, on la mêle avec de l'acide sulfurique, et on la soumet à la distillation. Le produit

distillé est un mélange d'acide glycérique en excès et d'acide acétique.

Nous indiquerons plus bas une troisième méthode de préparation par l'oxydation de la métacétone, oxyde inférieur de l'acide glycérique.

La plus grande difficulté consiste à séparer l'acide glycérique de l'acide acétique : ces deux acides ont une grande tendance à s'unir aux bases pour former des sels doubles. On les sature par la soude, et on évapore la solution : le sel dont l'acide est en excès cristallise le premier par l'évaporation spontanée. Si la préparation est faite avec du sucre et de l'hydrate potassique, on voit d'abord cristalliser l'acétate sodique ; et, cette cristallisation achevée, on n'obtient souvent qu'un sel double contenant les deux acides. Cependant quelquefois on réussit à voir l'acétate sodique se déposer le premier, suivi du glycérate sodique, beaucoup plus soluble, quoiqu'il ne soit pas entièrement exempt d'acétate. Si la préparation est faite avec de la glycérine, l'acide glycérique prédomine, et, par la saturation avec la soude, on obtient beaucoup plus de glycérate que d'acétate sodique. Pour avoir l'acide pur, le meilleur moyen est de chauffer la solution des deux sels à une température voisine de l'ébullition, d'y ajouter une solution chaude de nitrate argentique, et d'étendre les liqueurs mélangées de manière qu'aucun des sels ne se précipite. Par un refroidissement lent, le glycérate argentique cristallise d'abord en grains ; puis le sel double se dépose en cristaux brillants, entrelacés. Dès que ces cristaux commencent à se montrer, on décante l'eau mère avec les grains cristallins, beaucoup plus légers, de glycérate argentique, et on décompose ce sel, dans l'eau, par le sulfide hydrique ; on élimine l'excès de sulfide hydrique, on filtre la liqueur, on la sature par de la soude, et on l'évapore à siccité : on traite le résidu salin par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de la moitié d'eau, et on le distille. Le liquide distillé est laiteux ; l'acide glycérique se dépose, comme les acides butyrique et valérianique, sous forme de gouttelettes huileuses. Le reste du liquide est une solution saturée de l'acide dans l'eau.

L'acide glycérique concentré a été jusqu'à présent peu étudié. Il a une odeur aigre particulière, qui rappelle tout à la fois l'odeur de l'acide butyrique, de l'acide acétique et du chou fermenté. Il a une saveur fortement acide ; il est miscible à l'alcool et à

l'éther, et se dissout en assez grande quantité dans l'eau. Enfin, la plupart de ses propriétés restent encore à examiner.

D'après l'analyse de *Gottlieb*, confirmée par *Redtenbacher*, l'acide glycérique anhydre, tel qu'il existe dans le sel argentique, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	55,431
Hydrogène.....	10	7,674
Oxygène.....	3	36,895

Poids atomique : 813,12. Formule : $C^6 H^{10} O^3$. J'ai déjà dit, à l'article *Acide lactique*, que l'on peut considérer ce composé comme un oxyde inférieur du radical de l'acide lactique.

Les *glycérates* sont, en général, très-solubles dans l'eau. Leur formule générale est $\dot{R}\, C^6 H^{10} O^3$. On n'a encore bien étudié que les sels sodique et argentique.

Le *glycérate sodique* est très-soluble, et cristallise irrégulièrement, par l'évaporation de la liqueur, jusqu'à consistance sirupeuse.

Le *glycéro-acétate sodique* cristallise en aiguilles déliées, brillantes ; il se compose de 1 atome d'acétate sodique, et contient 7 atomes d'eau de cristallisation. On n'a pas examiné dans quelles circonstances ce sel double prend naissance.

Le *glycérate argentique* se prépare par voie de double décomposition : dans des liqueurs froides et médiocrement concentrées, il se précipite sous forme d'une masse caséeuse, qui se redissout quand on chauffe la liqueur à une température voisine de l'ébullition. Il se produit quelquefois en même temps une matière noire, formée d'un mélange d'acide formique. Si l'on mêle les liqueurs à chaud, et avec la précaution de ne pas y ajouter un excès de nitrate argentique, le glycérate reste d'abord en dissolution ; il se dépose ensuite, par le refroidissement, sous forme de grains blancs, brillants, formés de cristaux courts, aciculaires : on obtient, par l'évaporation, ce qui reste encore de sel dans la liqueur. Le glycérate argentique peut être conservé plusieurs semaines à la lumière du soleil, sans qu'il noircisse. A + 100°, il prend une couleur foncée ; on le dessèche donc le mieux dans le dessiccateur ou dans le vide. Il est anhydre. Chauffé plus fortement, il fond et se décompose sans bruit.

Le *glycéro-acétate argentique* s'obtient, par voie de double décomposition, au moyen du glycéro-acétate sodique. Il se dépose, par refroidissement, en cristaux arborescents, qui ne ressemblent ni au glycérate ni à l'acétate argentique. Après la dessiccation, il forme une masse légère. Il se compose de 1 atome de glycérate et de 1 atome d'acétate argentique, et supporte + 100° sans noircir. Bouilli avec du chlorure sodique, il se décompose : on peut séparer les sels sodiques par la cristallisation.

Oxyde glycérique. Ce corps fut découvert, en 1835, par *Frémy*, qui l'appela *métacétone*, à cause d'une prétendue analogie de composition avec l'acétone.

On l'obtient en mêlant du sucre, de l'amidon, de la gomme ou du sucre de lait avec un excès de chaux caustique, et soumettant le mélange à la distillation sèche. On réduit, par exemple, 500 grammes d'amidon en une poudre très-fine, que l'on mêle intimement avec huit fois son poids de chaux caustique en poudre. On introduit ce mélange sec dans une cornue qu'il ne faut remplir qu'à moitié, et on l'y porte à une température modérément élevée. La composition commence à + 140° : il se produit de l'eau, qui s'unit à la chaux ; la masse s'échauffe tellement, que l'on n'a presque pas besoin d'autre chaleur pour la distillation. Il faut entourer les produits de distillation d'un mélange réfrigérant, et munir le récipient d'un tube de dégagement. Si le mélange, soumis à la distillation, a été bien fait, il se formera à peine une trace de gaz permanent : il distille un corps jaunâtre, oléagineux, d'une odeur éthérée, qui est un mélange d'oxyde glycérique et d'acétone. On agite ce mélange avec de l'eau pour enlever une partie de l'acétone, et on le soumet à la distillation : il passe de l'acétone volatil, entraînant une faible partie d'oxyde glycérique. Lorsque le liquide distillé ne contient plus d'acétone (ce que l'on reconnaît à ce que son volume ne diminue plus par une addition d'eau), on change de récipient, et on recueille l'oxyde glycérique qui se dégage. Le liquide qui a le premier passé est ensuite traité par l'eau, et distillé de la même manière. Si l'on ne tient pas à une faible perte, on pourra enlever l'acétone complétement par des agitations répétées avec de l'eau. On dessèche l'oxyde glycérique sur du chlorure calcique fondu, et, après l'avoir décanté, on le rectifie.

L'oxyde glycérique est un liquide incolore, d'une odeur agréa-

ble ; il bout à + 84° ; il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool, dans l'éther et l'acétone. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	6	73,51
Hydrogène.	10	10,18
Oxygène.	1	16,31

Poids atomique : 613,12. Formule : $C^6 H^{10} O$. Il renferme 2 atomes d'oxygène de moins que l'acide glycérique.

Transformations de l'acide glycérique par l'oxydation. En mêlant l'oxyde glycérique dans une cornue, avec de l'acide sulfurique un peu étendu et avec du chromate potassique, il se produit une réaction violente ; il se dégage du gaz acide carbonique, ce qui exige l'emploi d'un récipient spacieux. Après que le dégagement du gaz acide carbonique a cessé, on cohobe le liquide distillé, parce qu'il renferme encore un peu d'oxyde glycérique. Dans cette nouvelle distillation, il passe de l'acide glycérique en excès, mêlé d'un peu d'acide acétique. On peut séparer ces deux acides l'un de l'autre, d'après la méthode déjà décrite. Comme, dans cette opération, l'oxyde glycérique passe seulement à un degré supérieur d'oxydation, et que la décomposition est indiquée par un dégagement de gaz acide carbonique, il est probable qu'en employant les matériaux à un certain degré de concentration, on pourra, en grande partie, empêcher cette décomposition. Peut-être existe-t-il aussi un moyen d'oxydation moins fort pour changer l'oxyde glycérique en acide glycérique.

ACIDE CAMPHOLIQUE (*Acidum campholicum*) (1).

Cet acide a été découvert en 1840, et étudié par *Delalande*. On l'obtient en faisant passer de la vapeur de camphre à travers un mélange convenablement chauffé d'hydrate potassique et de chaux vive. A cet effet, on introduit, dans le milieu d'un tube de verre de 10 à 12 pouces de longueur, une poudre grossière formée de chaux vive et d'hydrate potassique ; on chauffe cette partie du

(1) Voyez : *Recherches sur l'action que la potasse exerce sur le camphre*, par J. Delalande. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. I, p. 120.)

(*Note du traducteur.*)

tube de + 300° à + 400°, et on y fait passer lentement des vapeurs de camphre. La plus grande partie du camphre passe sans altération. Pour prévenir cet inconvénient, *Delalande* se sert d'un tube de cuivre, muni de vis aux deux bouts. Dans l'un de ces bouts on introduit le camphre, tandis qu'on maintient l'autre froid : la vapeur de camphre traverse le mélange alcalin, et vient se condenser dans l'extrémité froide. Après cela, l'on refroidit l'autre bout, et on y fait de même passer la vapeur de camphre. On répète cette opération alternative à plusieurs reprises. Il se produit par là dans le tube une pression très-forte, qui hâte considérablement la combinaison du camphre avec l'hydrate potassique. Cette pression pourrait faire éclater un tube de porcelaine, bien qu'il ne se forme pas de gaz permanent.

On dissout ensuite la masse alcaline dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur, et on la sursature par l'acide chlorhydrique : l'acide campholique se précipite blanc et cristallin. On le lave bien à l'eau.

L'acide campholique a peu de saveur, et rougit à peine le papier de tournesol. Il fond à + 80°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A + 250°, il entre en ébullition, et se sublime sans résidu. La densité de sa vapeur a été trouvée = 6,058. Il est insoluble dans l'eau, mais communique à l'eau bouillante une odeur aromatique. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par évaporation.

L'acide campholique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	20	74,577
Hydrogène.....	34	10,532
Oxygène.....	3	14,891

Poids atomique : 2014,56. L'acide cristallisé est $\dot{H} + C^{20}H^{34}O^{3}$; il a pour poids atomique 2127,04, et renferme 5,288 pour cent d'eau.

Sa densité, calculée d'après la condensation des éléments en 4 volumes, est = 5,88. Le camphre se compose de $C^{10}H^{16}O$: l'acide campholique prend naissance par la combinaison de 2 atomes de camphre avec 1 atome d'hydrate potassique, pendant que

les éléments de 1 atome d'eau se portent sur ceux du camphre. $C^{20}H^{32}O^{2} + H^{2}O$ donnent 1 atome d'acide campholique $= C^{20}H^{34}O^{3}$.

Les *campholates*, à l'exception de deux, n'ont pas été étudiés. On sait seulement que les campholates alcalins sont solubles dans l'eau. Leur formule générale est : $\dot{R} + C^{20}H^{34}O^{3}$.

Le *campholate calcique* s'obtient en dissolvant l'acide campholique dans un excès d'ammoniaque caustique, chauffant la solution jusqu'à l'ébullition, et la mêlant bouillante avec une solution également bouillante de chlorure calcique : le campholate calcique se précipite sous forme d'une poudre cristalline, d'un blanc de neige, qu'on lave à l'eau bouillante. Desséché à + 100°, il renferme 1 atome d'eau de cristallisation. Il se dissout dans l'eau froide, mais la solution se trouble par la chaleur, et le sel se précipite complétement à la température de l'ébullition.

Le *campholate argentique*, préparé par voie de double décomposition, se précipite sous forme d'une masse blanche, caséeuse. Il est anhydre.

Transformations de l'acide campholique. Quand on chauffe, dans un vase distillatoire, un mélange d'acide campholique et d'acide phosphorique anhydre, il passe une huile volatile, qui ne renferme pas d'oxygène. Cette huile bout à + 135°, et la densité de sa vapeur a été trouvée = 4,353. *Delalande* y trouva de 12,7 à 12,9 pour cent d'hydrogène, et en exprima la composition par $C^{18}H^{32}$. Cette formule s'accorde avec la densité de la vapeur, qui, d'après une condensation en 4 volumes, donne par le calcul 4,2865 ; elle s'accorde aussi avec l'hypothèse que l'acide phosphorique, par son action sur 1 atome d'acide campholique anhydre, produit 2 atomes d'oxyde carbonique et 1 atome d'eau. L'acide phosphorique enlève à l'acide campholique l'atome d'eau basique, et détermine ainsi la décomposition de l'acide anhydre, comme on vient de le dire. *Delalande* appelle cette huile *campholène.*

Par la distillation de l'acide campholique avec un excès de chaux, on obtient une autre huile volatile, que *Delalande* a nommée *campholone,* et à laquelle il assigne la formule $C^{19}H^{34}O$, par soustraction de 1 atome d'acide carbonique. Du reste, on n'en a encore bien examiné ni les propriétés ni la composition.

III. Acides produits par la distillation sèche des matières végétales.

Le nombre de ces acides est très-grand; mais il s'agit ici, non pas de ces acides qui proviennent de la transformation de certaines espèces de matières végétales, mais de ceux qui proviennent de la distillation sèche de beaucoup de ces matières en général. Probablement le nombre de ces derniers est aussi très-considérable; et il reste à cet égard encore bien des recherches à faire. Nous nous bornons ici à la description des trois acides contenus dans l'huile volatile qu'on obtient en grand par la distillation des houilles, dans les fabriques de gaz à éclairage. Encore n'a-t-on bien étudié qu'un seul de ces acides, savoir, l'acide phanolique. Il est, sous le rapport chimique, assez intéressant pour mériter une description détaillée. Les deux autres acides, l'acide rosolique et l'acide brunolique, ne sont remarquables qu'en ce qu'ils accompagnent le premier.

Acide phanolique (*Acidum phanolicum*) (1).

Cet acide fut découvert, en 1834, par *Runge*, qui l'appela *acide carbolique*, et en fit connaître avec détail les propriétés. Plus tard, il fut étudié plus exactement par *Laurent*, qui le nomma *hydrate de phényle*. Nous proposons la dénomination d'*acide phanolique* (de φανής, luisant), en donnant au phényl de *Laurent* le nom de *phanol*.

Nous avons déjà dit, à l'article *Acide spirique*, que l'on obtient l'acide phanolique presque pur par la distillation sèche des spirates alcalins et ferreux. Mais ce moyen est trop coûteux.

Voici la méthode de préparation indiquée par *Runge*: On mêle l'huile brute, obtenue par la distillation des houilles, avec de

(1) Voyez : *Sur quelques produits de la distillation des houilles*, par Runge. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 65; *ibid.*, p. 513; t. XXXII, p. 308 et p. 328.)

Sur le phényl et ses dérivés, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. III, p. 195.

Sur l'acide chloronaphthalique et sur quelques composés obtenus en traitant divers chlorures naphthaliques par l'acide nitrique, par A. Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXXIV, p. 26.)

(*Note du traducteur.*)

l'oxyde cuivrique, et on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. On ajoute au produit distillé le $\frac{1}{6}$ de son poids de chaux préalablement éteinte, et délayée dans 50 fois son poids d'eau; on expose le mélange, pendant huit heures, à un endroit chaud, et on l'agite souvent. La partie acide de l'huile se combine avec la chaux et se dissout dans la liqueur, tandis que le reste, composé d'huiles neutres ou basiques, vient nager à la surface, et doit être décanté. On filtre la solution calcique, et on la sursature par de l'acide chlorhydrique : l'huile acide se sépare. On soumet le liquide à la distillation, et on continue jusqu'à ce qu'environ le tiers ait passé; ce tiers se compose d'acide phanolique. Nous reviendrons plus bas au résidu de la cornue.

Runge prescrit de purifier le liquide distillé en le dissolvant dans une quantité suffisante d'eau, et d'y verser de l'acétate plombique par gouttes, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité : la liqueur renferme quelquefois de la créosote (corps acide, oléagineux, volatil, qu'on obtient par la distillation sèche du bois, mais qui ne paraît pas, autant que nous sachions, exister dans l'huile de houille). On lave bien le précipité, on le mêle avec une quantité convenable d'acide sulfurique, ou de bisulfate potassique, et on soumet le mélange à la distillation : l'acide phanolique passe dans le récipient.

Procédé de *Laurent*. On distille de l'huile de houille (environ 50 livres) dans une cornue de cuivre, munie d'un appareil propre à recevoir un thermomètre plongeant dans l'huile. Aucune huile acide ne passe avant + 150° : on recueille à part tous les produits obtenus avant que le liquide ait atteint cette température. On change de récipient, et on reçoit encore à part tout ce qui passe jusqu'à + 200°; puis on discontinue la distillation. On chauffe le liquide distillé jusqu'à + 150°, et on le mêle avec une lessive potassique extrêmement concentrée, que l'on agite avec des fragments d'hydrate potassique. Pendant qu'il se développe une odeur forte et désagréable, le produit huileux se combine avec la potasse pour former une masse pâteuse, cristalline; on la laisse refroidir, et on la dissout dans l'eau : des matières huileuses basiques surnagent la liqueur; on les décante. On filtre la liqueur potassique, et on la sursature faiblement par de l'acide chlorhydrique : l'acide oléagineux se sépare, et vient surnager la liqueur. On le lave bien à l'eau, on le dessèche par des fragments de chlorure

calcique qu'on y introduit, et on le distille; on reçoit le liquide distillé dans un récipient bien sec. On le verse dans un flacon complétement sec, qu'on bouche aussitôt. Il est ici nécessaire d'éviter le moindre contact de l'humidité. On refroidit ensuite lentement le flacon à une température inférieure à + 10°, par exemple à + 8° : l'acide phanolique se dépose en cristaux d'autant plus gros et réguliers que le refroidissement a été plus lent. Après que la moitié environ a cristallisé, on déverse la partie liquide en ouvrant le flacon, et renversant le goulot dans l'ouverture d'un autre vase; on porte ensuite le tout dans le dessiccateur. Le liquide donne de nouveaux cristaux, si l'on maintient le dessiccateur à la température de + 8°. La partie non cristallisable qui reste est aussi de l'acide phanolique; car cet acide absorbe à l'air des quantités d'eau non traduisibles en atomes, mais suffisantes pour l'empêcher de se solidifier, même à 0°. Pour le déshydrater, on le laisse séjourner sur du chlorure calcique fondu; après quoi on le fait cristalliser de la manière indiquée. Ce qui se dépose en dernier lieu n'est pas de l'acide phanolique, mais un mélange d'une autre huile volatile.

Runge avait déjà observé que l'acide phanolique peut se solidifier; mais il ignorait les circonstances dans lesquelles on réussit à l'obtenir cristallisé, ce qui fut d'abord indiqué par *Laurent*. L'acide phanolique cristallise en aiguilles de 1 à 2 pouces de longueur, formées par des prismes droits à base rectangulaire. Il a une odeur particulière, semblable à celle du castoréum; et *Woehler* a fait comprendre que l'odeur même de cette matière animale est très-probablement due à la présence de l'acide phanolique. Il a une saveur âcre, brûlante, non acide, et enflamme la peau. La tache qu'il y produit devient blanche quand on l'humecte; le point irrité s'enfle, et laisse, au bout de quelques jours, tomber l'épiderme. L'acide phanolique fond entre + 34° et 35°, et se solidifie de nouveau au-dessus de + 15°. Sa densité à + 18° est de 1,065. A l'état fondu, il réfracte fortement la lumière. Il bout entre + 187° et 188°. Il est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante fuligineuse. Il produit sur le papier une tache graisseuse qui disparaît bientôt. Il ne rougit pas la teinture de tournesol. Exposé à l'air, il se liquéfie en absorbant de l'air, et ne se solidifie pas même à 0°. A + 20°, il se dissout dans 20 parties d'eau; mais cette eau doit être parfaitement pure: car l'addition d'un

sel, tel que le chlorure sodique, déterminerait la précipitation d'une grande partie de l'acide. Il est miscible, en toutes proportions, à l'alcool et à l'éther. La moindre trace d'alcool, d'éther ou de vapeur d'eau liquéfie l'acide.

L'acide phanolique dissout le soufre en jaune; la solution, saturée à chaud, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline blanche. Dans une solution moins saturée, le soufre se dépose, par refroidissement, en octaèdres rhomboïdaux d'un jaune pâle. L'acide phanolique dissout l'iode en brun, sans que sa composition s'altère. L'acide cristallisé, en contact avec du potassium ou un amalgame de potassium, dégage du gaz hydrogène, en donnant naissance à du phanolate potassique anhydre.

L'acide phanolique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	12	84,735
Hydrogène..	10	5,865
Oxygène.	1	9,400

Poids atomique : 1063,84. Formule : $C^{12} H^{10} O = \overline{P}h$. L'acide cristallisé est $= \dot{H}\overline{P}h$; il a pour poids atomique 1176,32, et il renferme 9,562 pour cent d'eau.

Les transformations que l'acide phanolique subit par l'action des corps halogènes semblent prouver que c'est un acide copulé, dont la copule est un carbure hydrique.

Voici comment il se comporte, suivant *Runge*, avec différentes matières organiques : A + 100°, il dissout un peu de bleu d'indigo, qui blanchit, au bout de quelques jours, par l'influence de l'air et de la lumière. L'alcool ne précipite pas, dans cette solution, la matière colorante, si l'on n'en ajoute pas une trop grande quantité. Mêlée avec de l'éther, la solution perd sa couleur, déjà après quelques heures. Le caoutchouc ne s'y dissout pas, et ne s'y gonfle pas même par l'ébullition. Le succin s'y dissout en très-faible quantité, tandis que la colophane et le copal s'y dissolvent complétement et facilement. Une addition d'alcool ajoute à la solubilité du copal dans l'acide phanolique; mais la solution laisse, après l'évaporation, une masse molle, non susceptible de servir de vernis. L'acide phanolique, dissous dans l'eau, est nuisible aux plantes

et aux animaux. Quand on y plonge une sangsue, elle blanchit, et meurt au bout de quelques minutes. Une solution concentrée de gélatine est précipitée par une solution d'acide phanolique : le précipité d'abord produit se redissout, mais la gélatine finit par se déposer sous forme de flocons blancs. La gélatine sèche ne s'y gonfle pas, mais se convertit en une matière blanche, visqueuse, qui forme avec l'eau une espèce de pâte insoluble à froid comme à chaud. Cette matière est fusible, et exhale, pendant la fusion, une odeur d'acide phanolique ; elle ne se prend pas en gelée, mais devient d'abord étirable en fils, et se dessèche ensuite en une masse dure, composée de gélatine et d'acide phanolique. L'albumine est coagulée par l'acide phanolique, lors même que la solution n'en contiendrait qu'un centième. Le coagulum est soluble dans un excès de blanc d'œuf. Dans du lait, il ne détermine pas du coagulum : il s'y dépose seulement quelques flocons. Une peau gonflée ne se tanne pas dans une solution aqueuse d'acide phanolique ; mais cette peau y devient imputrescible. Des substances animales putrides y perdent instantanément leur odeur fétide ; les muscles et les parties charnues s'y contractent et durcissent. Dans tous ces cas, l'acide phanolique se combine avec les substances animales : on en constate la présence à l'aide de l'acide nitrique : il se manifeste sur-le-champ la couleur rouge, qui indique l'altération de l'acide phanolique par l'acide nitrique.

Phanolates. L'acide phanolique ne décompose pas les carbonates, mais il se combine avec des bases libres. Les phanolates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables. Ils offrent une réaction particulière très-caractéristique : quand on plonge un morceau de bois de pin ou de sapin dans la solution d'un phanolate, et qu'on y verse ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on voit qu'il se colore en beau bleu foncé, au bout d'une demi-heure d'exposition à l'air ; cette couleur n'est pas détruite par le chlore. L'acide phanolique seul donne la même réaction avec l'acide chlorhydrique ; il la présente aussi avec l'acide nitrique, mais, dans ce cas, la couleur passe du bleu au brun foncé. On n'a étudié encore qu'un petit nombre de phanolates.

Le *phanolate potassique*, $\dot{K}\overline{Ph}$, se prépare en saturant l'acide phanolique par de l'hydrate potassique ; par le refroidissement d'une solution chaude concentrée, il cristallise en aiguilles fines, blanches, d'une réaction et saveur alcalines, solubles dans l'eau,

dans l'alcool et l'éther. Par la distillation sèche, une partie de l'acide passe sans altération.

Phanolate ammonique, $\dot{A}m\,\overline{P}h$. On l'obtient le mieux en saturant l'acide phanolique liquide par du gaz ammoniac. C'est un sel incolore, sublimable. Suivant *Laurent*, l'acide liquide ne se combine pas avec l'ammoniaque dans l'eau, ce qui paraît pourtant peu probable.

Phanolate barytique, $\dot{B}a\,\overline{P}h$. Il reste, par l'évaporation dans le vide, sous forme d'une croûte cristalline, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation. Par la distillation sèche, il donne d'abord de l'eau, puis une huile incolore, douée d'une saveur sucrée et brûlante. C'est un mélange d'acide phanolique et d'une nouvelle huile volatile.

Phanolate calcique, $\dot{C}a\,\overline{P}h$. On l'obtient, selon *Runge*, en agitant l'acide avec une quantité de lait de chaux suffisante pour le saturer. Il est soluble dans l'eau, et se décompose au contact de l'acide carbonique de l'air : il faut évaporer la solution dans le vide. Avec du lait de chaux en excès, on obtient un *soussel*, qu'il faut également évaporer dans le vide. Ce soussel contient 48,36 pour cent de chaux, et paraît avoir pour formule : $2\,\dot{C}a\,\overline{P}h + \dot{C}a\,\dot{H}$. Quand on fait bouillir sa solution dans une cornue, il passe de l'acide phanolique avec les vapeurs d'eau, pendant qu'il se sépare un soussel encore plus basique, qui se dépose solidement aux parois du verre. La liqueur renferme alors un sel neutre. En mêlant une solution concentrée de soussel avec de l'alcool très-concentré, il se précipite le sel contenant le plus de base, et il reste, dans la liqueur, un sel avec excès d'acide.

Phanolate plombique. Suivant *Runge*, l'oxyde plombique forme avec l'acide phanolique un sel neutre, un sursel et un soussel. Le sel neutre, $\dot{P}b\,\overline{P}h$, s'obtient en versant goutte à goutte du sous-acétate plombique dans une solution alcoolique d'acide phanolique; on continue à ajouter du sous-acétate plombique jusqu'à ce que le précipité qui se produit soit redissous, c'est-à-dire que l'acide phanolique soit saturé; puis on abandonne la solution à l'évaporation spontanée : on obtient une eau mère aqueuse d'acétate plombique neutre, et une huile facile à séparer, qui constitue le phanolate plombique neutre. Il se redissout dans l'alcool, et se

dépose par le refroidissement. L'eau le décompose, en dissolvant l'acide phanolique exempt de plomb et séparant un soussel blanc. Le sursel se produit, quand on dissout le soussel dans un excès d'acide phanolique. Il ne se décompose pas à l'air, mais se dessèche en un vernis brillant, complétement soluble dans l'alcool, et susceptible de se détruire dans l'eau en formant un soussel. En précipitant une solution d'acide phanolique par du sous-acétate plombique, on obtient le soussel. C'est un précipité blanc, caséeux, qui se réduit, par la dessiccation, en une poudre blanche. A + 138°, il se colore en jaune, et fond, à + 200°, en une matière gris foncé brillante. A une chaleur plus forte, il passe un peu d'acide phanolique altéré, et il reste un résidu noir. Le sel, fondu à + 200°, renferme 65,08 d'oxyde plombique et 34,92 d'acide phanolique, ce qui correspond à $2\,\dot{P}b\,\overline{P}h + \dot{P}b$.

Les *oxydes de mercure et d'argent* sont réduits à l'état métallique par l'acide phanolique. Ils ne forment donc pas de phanolates.

Transformations de l'acide phanolique. 1. *Action des corps halogènes.* *a.* Le *chlore* se substitue à l'hydrogène de l'acide phanolique. *Laurent* a ainsi obtenu deux composés nouveaux : l'un renferme 4 atomes, et l'autre 6 atomes de chlore, qui ont remplacé autant d'atomes d'hydrogène. *Laurent* appelle le premier de ces composés *acide chlorophénésique*, et le dernier *acide chlorophénisique*. Nous les appellerons, d'après le nombre d'atomes de chlore, *acide bichlorophanolique* et *acide trichlorophanolique*.

Pour préparer ces acides, on n'a pas besoin de se servir de l'acide phanolique purifié : on emploie, pour cela, l'acide oléagineux, qui passe, pendant la distillation de l'huile de houille, entre + 170° et + 190°. L'acide bichlorophanolique et l'acide trichlorophanolique se forment simultanément, quand on fait arriver du gaz chlore dans l'acide phanolique oléagineux, et qu'on soumet le tout à la distillation. Pendant cette opération, il se développe, outre l'acide chlorhydrique, des produits extrêmement fétides, dont l'odeur se répand au loin, et les objets environnants en restent longtemps imprégnés. On ne recueille pas ce qui passe au commencement et à la fin; mais on n'a pas indiqué de préceptes relativement aux quantités à rejeter.

Préparation de l'*acide bichlorophanolique.* On mêle le liquide distillé avec de l'ammoniaque : la masse s'échauffe, en même temps

qu'il se produit un sel ammonique peu soluble. On le dissout en chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition : il reste un corps brun, oléagineux, non dissous, auquel l'ammoniaque et l'eau bouillante enlèvent encore un peu de sel. On filtre la solution bouillante, et on l'abandonne à elle-même dans un endroit frais : il se dépose un sel grenu brun. On dissout ce sel dans l'eau, et on y ajoute de l'acide nitrique très-étendu, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de trouble rouge brunâtre, provenant des matières enlevées par l'ammoniaque; puis, on filtre la liqueur, et on la sursature faiblement par de l'acide nitrique : les acides bichlorophanolique et trichlorophanolique se précipitent sous forme d'une gelée volumineuse, qui se réunit, par l'agitation, en morceaux semblables à du lait caillé. On recueille cette gelée sur un filtre, on la lave, on la dessèche, et on la soumet à la distillation. Le liquide qui passe renferme les deux acides : on les sépare par l'addition d'une solution chaude de carbonate sodique, qui laisse l'acide bichlorophanolique intact, non dissous. La liqueur contient le trichlorophanolate en dissolution.

L'acide ainsi obtenu prend, par une nouvelle distillation, l'aspect d'une huile douée d'une odeur particulière, désagréable et très-persistante. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il est moins électronégatif que l'acide phanolique, il ne rougit pas la teinture de tournesol, et n'élimine pas l'acide carbonique des carbonates, quoiqu'il se combine avec les bases libres pour former des sels particuliers. Quand on y verse de l'ammoniaque, il s'y combine pour former un sel cristallin, très-peu soluble. Exposé à l'air, ce sel perd l'ammoniaque, et laisse un résidu oléagineux. *Laurent* en a donné des résultats analytiques peu satisfaisants. D'après ces résultats, la composition de l'acide bichlorophanolique oléagineux peut être représentée par la formule $\dot{H} + C^{12} H^{6} Cl^{4} O$.

Acide trichlorophanolique. On l'obtient à l'état de précipité en traitant la solution de trichlorophanolate sodique, ci-dessus mentionnée, par de l'acide nitrique. On le prépare aussi en faisant arriver une plus grande quantité de gaz chlore dans le liquide distillé qui renferme les deux acides en mélange. Par ce moyen, on change tout l'acide bichlorophanolique en acide trichlorophanolique. On n'arrête l'introduction du chlore que lorsque tout s'est pris en une bouillie cristalline épaisse. En traitant cette

bouillie par de l'ammoniaque caustique, on obtient une masse cristalline que l'on épuise par de l'eau ammoniaquée, jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus de cristaux par refroidissement. Puis on recueille le produit salin, on le dissout dans l'eau bouillante, on précipite l'acide trichlorophanolique par l'acide nitrique, on le lave bien, et on le purifie, par la distillation ou la cristallisation, dans de l'alcool aqueux bouillant.

Préparé par l'une ou l'autre méthode, l'acide trichlorophanolique cristallise en longues aiguilles, extrêmement déliées, d'un éclat soyeux ; son odeur est aussi fétide et persistante que celle de l'acide bichlorophanolique ; il fond à + 44°, et cristallise, par un refroidissement lent, en petits prismes rectangulaires. Par un refroidissement rapide il forme une masse agglomérée qui, au bout de quelque temps, se récouvre d'un tissu de cristaux déliés, semblables à de la moisissure. Il bout à + 250°, et distille sous forme de gouttes huileuses, qui se prennent, dans le récipient, en une masse cristalline. Presque insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Dissous dans l'alcool aqueux bouillant, il se dépose par le refroidissement. Quand on mêle la solution aqueuse avec de l'eau, l'acide se sépare en gouttelettes qui renferment de l'alcool et se solidifient à mesure : l'eau en extrait l'alcool.

D'après une analyse de *Laurent*, l'acide trichlorophanolique anhydre, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	12	38,258
Hydrogène.	4	1,059
Chlore.	6	56,439
Oxygène..	1	4,244

Poids atomique : 2356,24. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + C^{12} H^{4} Cl^{6} O$; il a pour poids atomique 2468,72, et renferme 4,556 pour cent d'eau. On a toute raison de croire que la copule de l'acide bichlorophanolique est un chloride de carbure hydrique, et que celle de l'acide trichlorophanolique est une combinaison de carbone avec du chlore.

Trichlorophanolates. Bien que l'acide trichlorophanolique chasse,

à la température de l'ébullition, l'acide carbonique des carbonates, les trichlorophanolates sont en partie précipités par l'acide carbonique. Ces sels sont complétement décomposés par tous les autres acides. Par l'action de la chaleur, ils exhalent fortement une odeur d'acide trichlorophanolique : les deux tiers de l'acide peuvent être distillés sans altération. Le tiers qui reste se décompose, et laisse la base combinée avec du chlore, et mêlée à du charbon.

Le *sel potassique* est très-soluble, et offre une réaction alcaline.

Le *sel sodique* cristallise en aiguilles d'un éclat soyeux.

Le *sel ammonique* est peu soluble ; il cristallise en aiguilles, et a une réaction alcaline. Par l'évaporation, il donne un *bisel acide*, qui cristallise en aiguilles courtes, déliées, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation. Conservé dans un flacon que l'on chauffe inégalement, il se dépose, par sublimation, aux endroits refroidis.

Le *sel barytique* est un précipité obtenu par voie de double décomposition ; il se dissout par l'ébullition, et se dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles.

Le *sel calcique* se précipite à l'état gélatineux. Il ne se précipite pas dans des liqueurs très-étendues.

Le *sel aluminique* se précipite également à l'état gélatineux.

Le *sel ferreux* est blanc, et le *sel ferrique* rouge.

Le *sel niccolique* est un précipité gris brunâtre, soluble dans l'alcool.

Le *sel cuivrique* est un précipité rouge brun, soluble dans l'alcool bouillant, où il se dépose en prismes rectangulaires, obliques, brillants, d'un rouge brun.

Le *sel plombique* et le *sel mercureux* se précipitent en blanc ; le *sel mercureux* et le *sel argentique*, en jaune serin.

Les *transformations de l'acide trichlorophanolique* ont été fort peu étudiées. Suivant *Laurent*, cet acide est décomposé à chaud par le chlore. L'acide sulfurique fumant le dissout à chaud, et la masse se prend en aiguilles, par refroidissement. L'acide nitrique le change en un corps volatil, cristallisable en écailles.

b. Action du brôme. L'acide phanolique, traité par le brôme, donne un acide non oxygéné, dont la composition rappelle les produits de transformation de l'indigo. (Voyez *Indigo.*) Par son mélange avec du brôme, l'acide phanolique s'échauffe, et donne lieu à un abondant dégagement d'acide bromhydrique ;

il reste une masse brune d'où l'on extrait l'acide, à la température de l'ébullition, par l'ammoniaque et l'eau. On sépare ensuite l'acide en traitant la solution par l'acide chlorhydrique, on le lave et on le distille. L'acide ainsi obtenu est incolore, et cristallise en aiguilles. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de $\dot{H}\,C^{12}\,H^{4}\,Br^{6}$. En s'unissant aux bases, il échange son eau contre 1 atome de base. (Voir plus loin la description du *chlorindoptène* et du *bromindoptène*, parmi les produits de transformation de l'indigo à l'aide des corps halogènes.)

2. *Action des acides.* a. L'*acide sulfurique concentré* dissout à froid l'acide phanolique : si l'on étend la solution immédiatement d'eau, l'acide phanolique se sépare intact ; mais si l'on laisse la solution reposer pendant vingt-quatre heures, l'eau ne sépare plus rien : le tout s'est converti en un acide copulé (*acide sulfophénique* de *Laurent*), que nous appellerons

Acide sulfophanolique. Mode de préparation : On sature la solution sulfurique précédente par du carbonate barytique, et on évapore la liqueur. A un certain degré de concentration, le sulfophanolate barytique se dépose en mamelons formés d'aiguilles entrelacées. En dissolvant ce sel dans l'eau et précipitant la baryte par l'acide sulfurique, on obtient le nouvel acide en dissolution ; par l'évaporation dans le vide, il reste sous forme d'un sirop incolore, très-acide.

L'acide sulfophanolique n'a été encore que très-incomplétement étudié. D'après l'analyse du sel barytique, desséché à + 100°, *Laurent* a calculé la formule $\dot{B}a\,\dddot{S} + C^{12}\,H^{10}\,O\,\dddot{S} + \dot{H}$. L'analyse du sel ammonique, qui servit aussi à la détermination du soufre, donna pour formule : $\dot{A}m\,\dddot{S} + C^{12}\,H^{10}\,O\,\dddot{S} + \dot{H}$. On n'a pas décidé si l'atome d'eau dans ces deux sels est de l'eau de cristallisation, ou s'il fait partie des éléments de la copule. Dans tous les cas, l'acide sulfophanolique contient 1 atome d'acide sulfurique, copulé avec le sulfate neutre d'un oxyde organique. Si l'atome d'eau n'appartient pas à la composition de cet oxyde, celui-ci sera l'acide phanolique.

On n'a examiné que deux *sulfophanolates.*

Sulfophanolate ammonique. Il cristallise en petites écailles qui,

par l'ébullition avec l'acide nitrique, se changent en sulfate ammonique, en acides sulfurique et nitropicrique.

Sulfophanolate barytique. Il cristallise en gros mamelons formés d'aiguilles entrelacées, contenant 4 atomes d'eau de cristallisation, dont 3 atomes ou 9,6 pour cent s'en vont à + 100°.

b. *Action de l'acide nitrique.* Au rapport de *Runge*, l'acide nitrique, agité avec de l'acide phanolique, prend une couleur foncée, et laisse déposer une matière brune résineuse; le liquide éclairci est rouge. Mais, suivant *Laurent*, l'acide phanolique est attaqué avec une extrême violence par l'acide nitrique : chaque goutte de ce dernier qu'on verse dans l'acide phanolique produit un bruit comme un fer rouge qu'on y plongerait. Ces données différentes tiennent probablement à l'inégalité de concentration de l'acide nitrique employé. *Laurent* trouva qu'il se forme, outre une matière molle résineuse, un acide nitrique copulé, peu soluble dans l'eau. Il l'a nommé *acide nitrophénésique;* nous l'appellerons

Acide nitrophanolique. Pour préparer cet acide, on n'a pas besoin de se servir de l'acide phanolique pur; il suffit d'employer l'huile qui passe entre + 160° et 190°, pendant la rectification de l'huile de houille. A cet effet, on verse 10 parties de cette huile dans une capsule de porcelaine, et on y ajoute, par portions successives, 12 parties d'acide nitrique de densité ordinaire. La réaction est très-vive; il faut se servir d'une capsule très-grande, si l'on veut que la masse ne déborde pas. Il est à remarquer qu'il se manifeste à peine quelques vapeurs rutilantes; la masse s'échauffe et s'épaissit de plus en plus. Si, après la cessation de chaque effervescence, on ajoute aussitôt une nouvelle portion d'acide, on entretiendra la masse assez chaude pour n'avoir pas besoin de la chauffer artificiellement.

On traite le résidu rouge brun par un peu d'eau, pour enlever l'acide nitrique. Après avoir décanté la liqueur, on ajoute de l'ammoniaque et de l'eau, avec lesquelles on fait bouillir la masse. On filtre la liqueur bouillante. Le résidu insoluble, brun et épais, n'a pas été examiné. Par le refroidissement de la solution, il se dépose, au bout de 24 heures, un corps brun demi-cristallin, qui est du nitrophanolate impur. Il reste dans la liqueur une combinaison du corps brun avec l'ammoniaque : on précipite ce corps par de l'acide nitrique.

On dissout le sel ammonique dans l'eau bouillante; il se dé-

dont 3 atomes ou 9,05 pour cent s'en vont, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, tandis que les deux autres ne s'en vont qu'à + 100°.

Le *nitrophanolate strontique*, préparé par double décomposition dans une liqueur bouillante, se dépose, au bout de quelques instants, en aiguilles jaunes, d'un éclat soyeux.

Le *nitrophanolate calcique*, préparé comme le précédent, cristallise en globules formés d'aiguilles.

Le *nitrophanolate aluminique* donne des cristaux radiés, si la liqueur n'est pas trop étendue; dans le cas contraire, il reste en dissolution.

Le *nitrophanolate cobaltique* cristallise en prismes jaune brun, droits, rectangulaires, à sommet dièdre. La solution est brune. L'ammoniaque y produit un précipité jaune. Il est fusible, et fulmine à une température plus élevée.

Le *nitrophanolate plombique* n'a pas été obtenu à l'état neutre. En mêlant ensemble des liqueurs bouillantes d'acétate plombique et de nitrophanolate ammonique, il se précipite un soussel jaune, contenant 1 atome d'acide, 2 atomes d'oxyde plombique et 4 atomes d'eau. C'est un des sels les plus explosibles. — Quand on mêle une solution alcoolique bouillante avec une solution alcoolique bouillante d'acide nitrophanolique, il se dépose, par refroidissement, un sel cristallisé en aiguilles jaunes, anhydres, contenant 2 atomes d'acide et 3 atomes d'oxyde plombique.

Le *nitrophanolate cuivrique* cristallise en aiguilles jaunes. Quand on en mêle la solution avec de l'ammoniaque, il se sépare des aiguilles jaunes, insolubles dans l'ammoniaque et solubles dans l'eau.

Le *nitrophanolate argentique* se précipite à froid, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool bouillant; il se dépose, par refroidissement, en aiguilles rouge brique.

Transformations de l'acide nitrophanolique. Cet acide ne s'altère pas par l'action du *chlore*, mais par celle du *brôme*. Cependant on n'a pas encore étudié ses transformations.

L'acide *nitrique* le change en acide nitropicrique, après quelques minutes d'ébullition. — La matière brune qui se forme en même temps, ainsi que l'eau qui surnage les cristaux, donnent, par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant, une quantité très-considérable d'acide nitropicrique. On trouve là un excellent moyen de préparer cet acide à bon marché. Ainsi obtenu, l'acide

nitropicrique forme des cristaux bien plus gros que celui préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo : ces cristaux, dissous dans l'alcool, se déposent en prismes longs d'un pouce, à six pans, à sommet rhomboédrique. Dissous dans l'eau, ils forment des lamelles très-longues, rectangulaires. Cependant la forme primitive, les angles et la composition, sont identiques. C'est ce qui avait d'abord engagé *Laurent* à donner à cet acide le nom d'*acide nitrophénisique ;* mais il trouva bientôt que ce n'était autre chose que de l'acide nitropicrique, susceptible, comme les nitropicrates, de former des cristaux plus gros.

c. *Action de l'acide chromique.* L'acide phanolique est détruit avec violence par l'acide chromique. On n'en a pas encore étudié les produits.

3. *Action des oxydes.* En mêlant de l'acide phanolique avec du suroxyde plombique brun, il se développe de la chaleur avec un léger bruissement. En y ajoutant alors quelques gouttes d'eau et chauffant le mélange, on voit la couleur brune du suroxyde disparaître, en même temps qu'il se forme une masse d'un brun jaunâtre, contenant de l'oxyde plombique en combinaison ; on ne l'a pas encore examiné. L'acide phanolique, dissous dans de l'acide acétique, décompose très-violemment le suroxyde plombique.

ACIDE ROSOLIQUE (*acidum rosolicum*) et ACIDE BRUNOLIQUE (*acidum brunolicum*) (1).

Ces acides ont été découverts et décrits par *Runge.* D'après la méthode indiquée pour la préparation de l'acide phanolique, on rectifie l'huile de houille sur de l'oxyde cuivrique, jusqu'à ce qu'un tiers, qui est de l'acide phanolique, ait passé à la distillation. Les deux tiers restants sont un mélange d'acide phanolique avec les acides rosolique et brunolique. On enlève l'acide phanolique par l'eau bouillante, qui laisse un résidu épais, noir. On dissout ce résidu dans un peu d'alcool, et on agite la solution avec de l'hydrate calcique jusqu'à saturation des acides. On obtient ainsi une belle liqueur rose, qui renferme du rosolate calcique, et un dépôt brun, qui est du brunolate calcique. On traite la liqueur

(1) Voyez : *Sur quelques produits de la distillation des houilles,* par Runge. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 65.)

(*Note du traducteur.*

rose par de l'acide acétique qui sépare l'acide rosolique, et, par l'addition de la chaux, on précipite encore un peu de brunolate calcique. Il faut répéter cette opération jusqu'à ce que, par une nouvelle dissolution, il ne se dépose plus de brunolate calcique. On lave le précipité obtenu par l'acide acétique, et on le redissout dans l'alcool; par l'évaporation, la liqueur dépose l'acide rosolique sous forme d'une matière compacte, vitreuse, d'un rouge orange. Cette matière se comporte comme un véritable pigment : elle donne, avec les mordants, des laques qui rivalisent en beauté avec le saffre et la cochenille.

On décompose le brunolate calcique par l'acide chlorhydrique. Il faut, à différentes reprises, combiner l'acide brunolique avec la chaux, et le précipiter par l'acide chlorhydrique, pour en séparer l'acide rosolique; on épuise la chaux jusqu'à ce qu'elle ne soit plus colorée. On dissout ensuite l'acide brunolique dans une lessive de soude caustique; on le précipite par l'acide chlorhydrique, et on le dissout dans l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool, l'acide brunolique reste sous forme d'une matière vitreuse, brillante, pulvérisable, et ayant l'aspect de l'asphalte. Ses combinaisons avec les bases salifiables sont brunes, et la plupart insolubles.

Il nous reste encore à décrire beaucoup d'autres acides, au nombre desquels se trouvent les *acides gras*. Nous en traiterons à l'article *Huiles grasses*, auquel leur histoire se rattache intimement. Nous venons de passer en revue plus de cent acides végétaux. Les acides gras sont au moins au nombre de trente.

Pour faire mieux saisir la composition des acides décrits, nous allons joindre ici une table atomique, coordonnée d'après le nombre des atomes du carbone. Cette table sera d'une grande utilité, en facilitant l'examen comparatif des compositions et des états isomériques.

TABLE ATOMIQUE DES ACIDES ORGANIQUES.

C	H	O		C	H	O	
2	2	3	Acide formique.	12	10	6	Acide caïncique.
4	2	3	Acides aconitique, fumarique, mafurique.	12	14	5	Acide picrotoxique.
				12	18	3	Acide pyrotérébique.
4	4	3	Acide succinique.	14	4	7	Acide ellagique.
4	4	4	Acide citrique, acide malique.	14	4	10	Acide chélidique.
				14	6	11	Acide chélidonique.
4	4	5	Acide tartrique, acide racémique.	14	10	2	Oxyde benzoïque.
				14	10	3	Acide benzoïque, acide spireux, spirine.
4	6	3	Acide acétique.				
5	2	3	Acide rufitannique.	14	10	5	Acide spirique.
5	4	2	Lactone.	14	10	7	Acide taulfumique.
5	4	3	Acide itaconique, acide citraconique.	14	18	7	Acide térébique.
				15	10	5	Acide catéchucique.
5	6	3	Acide pyrotartrique.	15	12	3	Acide myroxylique.
6	2	4	Acide coménique.	15	12	6	Acide anémique.
6	4	1	Acide pyrocatéchucique.	15	16	7	Acide ulmarique.
6	6	3	Acide pyrogallique, acide rutique.	15	18	9	Acide kinique.
				16	14	5	Acide dragonique, acide picramygdalique.
6	6	5	Acide pyruvique.				
6	8	7	Acide saccharique, acide mucique.	16	16	9	Acide quercitrique.
				16	18	10	Acide esculique.
6	10	1	Oxyde glycérique.	16	28	3	Acide roccellique.
6	10	3	Acide glycérique.	16	12	4	Acide diptérique.
6	10	5	Acide lactique.	16	12	6	Acide tannocatéchucique.
7	2	3	Acide rufigallique.	18	12	9	Acide gallotannique, acide ruficatéchucique.
7	2	6	Acide méconique.				
7	4	4	Acide gallique.	18	14	3	Acide cinnamique.
8	4	3	Acide naphthalique.	18	14	5	Acide cumarique.
8	10	5	Acide glucique.	18	16	9	Acide lécanorique.
8	12	3	Acide subérique.	18	18	7	Acide sabadillique.
8	14	3	Acide butyrique.	18	18	8	Acide apoglucique.
9	8	4	Acide anémoninique.	20	18	9	Acide opianique.
10	6	5	Acide pyrocoménique, acide pyromucique.	20	34	3	Acide campholique.
				21	14	9	Acide parellique.
10	8	3	Acide rhubarbarique.	26	46	12	Acide saponique.
10	8	5	Acide spirhumique, acide hémipinique.	28	16	5	Acide stilbésique.
				28	22	5	Acide benzilique.
10	14	3	Acide angélique, acide camphorique.	28	28	4	Acide stilbique.
				28	48	5	Acide lichestérique.
10	16	5	? Acide kramérique.	34	32	5	Acide cétrarique.
10	18	3	Acide valérianique.	38	34	14	Acide usnéique.
12	4	6	Acide glaucomélanique.	38	58	9	Acide kinovique.
12	6	9	Acide apogallique.	40	32	21	Acide porrique.
12	8	4	Acide catéchumique.	42	52	24	Acide amygdalique.
12	10	1	Acide phanolique.				

En jetant un coup d'œil sur la table précédente, et comparant les propriétés des acides avec leur composition souvent identique ou presque identique, on peut se convaincre de l'existence d'un groupement intime, mais très-variable, des éléments constitutifs.

FIN DU TOME V.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
CHIMIE ORGANIQUE	1
Éléments organiques et mode de développement des corps vivants	7
1. Carbone	11
2. Hydrogène	13
3. Nitrogène	ib.
4. Oxygène	16
5. Soufre	ib.
6. Phosphore	18
7. Fluor	19
8. Alcalis, terres, oxydes métalliques et sels inorganiques	20
Sur le mode de combinaison des éléments dans les corps organiques	26
Des conditions sous l'influence desquelles se forment, dans les êtres vivants, les matières particulières aux végétaux et aux animaux	44
Sur les métamorphoses ou transformations des corps organiques	46
1. Transformations opérées par voie de réduction	47
1. Sulfide hydrique	48
2. Phosphure et tellurure hydriques	49
2. Transformations opérées par les corps halogènes	ib.
Brôme	58
Iode	ib.
Cyanogène	59
3. Transformations par l'influence des acides	ib.
Acide sulfurique concentré	60
Acide phosphorique et acide arséuique	64
Acide chlorhydrique	ib.
Acide nitrique	ib.
4. Transformations d'oxydation par la voie humide	65
5. Transformations opérées par les alcalis	68
6. Transformations des corps organiques, opérées par une température élevée	70
7. Transformations des corps organiques par la décomposition dite spontanée	72
Classification chimique des corps organiques	75
Sur quelques procédés chimiques de la vie végétale	77
1. Phénomènes chimiques de la germination des graines	ib.
2. Recherches sur la faculté des plantes d'absorber diverses matières en dissolution dans l'eau	85
3. Fonctions chimiques des parties vertes des végétaux	88
Évaporation	ib.
4. Phénomènes chimiques produits par les fleurs et par la fructification	100
5. Action générale de la lumière sur les plantes vivantes	102
Principes immédiats du règne végétal	104
1. Acides	105
Acide citrique	109
Citrates	114
Citrate potassique. *a.* Citrate neutre	116
b. Sesquicitrate potassique	ib.
c. Bicitrate potassique	117
d. Tricitrate potassique	ib.
Citrates sodiques. *a.* Citrate sodique neutre	ib.
b. Sesquicitrate sodique	118
c. Bicitrate sodique	ib.
d. Tricitrate sodique	ib.
Citrate sodico-potassique	ib.
Citrate lithique	ib.
Citrates ammoniques. *a.* Citrate neutre.	ib.
b. Sesquicitrate ammonique	119
c. et *d.* Bicitrate *et* tricitrate ammoniques	ib.
Citrates barytiques. *a.* Citrate neutre barytique	ib.
b. Surcitrate barytique	ib.
c. Tricitrate barytique	120
Citrates strontiques. *a.* Citrate neutre	ib.
Citrates calciques. *a.* Citrate neutre	ib.
Surcitrate calcique	121
Citrate magnétique	ib.
Citrate aluminique	122
Citrate glucique	ib.
Citrate yttrique	ib.
Citrate zirconique	ib.
Citrate thorique	ib.
Citrate céreux	ib.
Citrate manganeux. *a.* Citrate neutre.	ib.
Citrate ferreux	ib.
Citrate ferrique	123
Citrate cobaltique	ib.
Citrate niccolique	ib.
Citrate zincique	124
Citrate cadmique	ib.
Citrates plombiques. *a.* Citrate neutre.	ib.
b. Sesquicitrate	125
Sous-citrate	ib.
Citrate plombico-ammonique	126
Citrate cuivrique	ib.
Citrate cuivrique ammoniacal	ib.
Citrate mercureux	ib.
Citrate mercurique	127
Citrate argenteux	ib.

Pages.
Citrate argentique..... 127
Citrate vanadique..... 128
Citrate uranique..... ib.
Citrate antimonique..... ib.
Citrate tellurique..... ib.
Transformations de l'acide citrique.... ib.
2. Brôme..... 132
3. Acide sulfurique..... 133
4. Acide nitrique..... 134
5. Oxydes métalliques..... ib.
6. Hydrate potassique..... ib.
7. Température élevée..... ib.
Acide aconitique..... 135
Aconitates..... 138
Aconitate potassique..... 139
Aconitate sodique..... ib.
Aconitates ammoniques. *a.* Aconitate neutre..... ib.
Aconitate barytique..... ib.
Aconitate calcique..... ib.
Aconitate magnésique..... ib.
Aconitate zincique..... 140
Aconitate ferrique..... ib.
Aconitate plombique..... ib.
Aconitate cuivrique..... ib.
Aconitate mercureux..... ib.
Aconitate mercurique..... ib.
Aconitate argentique..... ib.
Acide itaconique..... 141
Itaconates..... 145
Itaconates potassiques. *a.* Itaconate neutre..... ib.
Itaconates sodiques..... ib.
Itaconates ammoniques. *a.* Itaconate neutre..... ib.
Itaconates barytiques. *a.* Itaconate neutre..... 146
Itaconates strontiques. *a.* Sel neutre... ib.
Itaconates calciques. *a.* Sel neutre.... ib.
Itaconates magnésiques. *a.* Sel neutre.. ib.
Itaconate manganeux..... ib.
Itaconate niccolique..... ib.
Itaconate plombique..... ib.
Itaconate cuivrique..... ib.
Itaconate argentique..... 147
Acide citraconique..... ib.
Citraconates..... 148
Citraconates potassiques. *a.* Citraconate neutre..... ib.
Citraconate sodique..... ib.
Citraconate ammoniacal..... ib.
Citraconates ammoniques. *a.* Sel neutre..... 149
Citraconates barytiques. *a.* Sel neutre.. ib.
Citraconates strontiques. *a.* Sel neutre.. ib.
Citraconates calciques *a.* Sel neutre.... ib.
Citraconates magnésiques. *a.* Sel neutre. 150
Citraconate manganeux..... ib.
Citraconate ferrique..... ib.
Citraconates niccoliques. *a.* Sel neutre.. ib.
Citraconate cobaltique..... ib.
Citraconate stanneux..... ib.
Citraconates plombiques. *a.* Sel neutre. ib.
Citraconate mercureux..... ib.
Citraconate argentique..... ib.
Acide malique..... 151

Pages.
Malates..... 157
Malates potassiques. *a.* Sel neutre..... ib.
Malate sodique..... ib.
Malate lithique..... ib.
Malates ammoniques. *a.* Sel neutre.... ib.
Malate barytique..... 158
Malate strontique..... ib.
Malates calciques. *a.* Sel neutre..... ib.
b. Bimalate..... 159
Malates magnésiques. *a.* Malate neutre. ib.
b. Bimalate..... ib.
Malate aluminique..... 160
Malates manganeux. *a.* Malate neutre. ib.
Malate ferreux..... ib.
Malate ferrique..... ib.
Malates zinciques. *a.* Sel neutre..... ib.
b. Bimalate zincique..... ib.
c. Sousmalate zincique..... 161
Malate stanneux..... ib.
Malate plombique..... ib.
Malate plombico-ammonique..... 162
Malate plombico-zincique..... ib.
Malate cuivrique..... ib.
Bimalate cuivrique..... ib.
Malate mercureux..... ib.
Malate mercurique..... 163
Malate argentique..... ib.
Malate antimonico-potassique..... ib.
Transformations de l'acide malique.... ib.
Acide fumarique..... ib.
Fumarates..... 166
Fumarates potassiques. *a.* Sel neutre.. 167
Fumarates sodiques. *a.* Sel neutre..... 168
Fumarates ammoniques. *a.* Sel neutre.. ib.
Fumarate barytique..... ib.
Fumarate strontique..... ib.
Fumarate calcique..... 169
Fumarate magnésique..... ib.
Fumarate manganeux..... ib.
Fumarate ferreux..... ib.
Fumarate ferrique..... ib.
Fumarate cobaltique..... ib.
Fumarate niccolique..... ib.
Fumarate zincique..... ib.
Acide mafurique..... 172
Mafurates..... 173
Mafurates magnésiques. *a.* Sel neutre.. 176
Mafurate ferrique..... ib.
Mafurate niccolique..... ib.
Mafurate zincique..... ib.
Mafurate plombique..... ib.
Mafurate cuivrique..... ib.
Mafurates argentiques. *a.* Sel neutre.. 177
Acide uvique ou racémique..... ib.
Uvates..... 179
Uvates potassiques. *a.* Uvate neutre... ib.
Uvates sodiques. *a.* Sel neutre..... 180
Uvate sodico-potassique..... ib.
Uvates ammoniques. *a.* Sel neutre..... 181
Uvate barytique..... ib.
Uvate strontique..... 182
Uvate calcique..... ib.
Uvate magnésique..... ib.
Uvate manganeux..... ib.
Uvate ferrique..... 183
Uvate cobaltique..... ib.

Pages.
Uvate niccolique..... 183
Uvate zincique..... ib.
Uvate stanneux..... ib.
Uvate plombique..... ib.
Uvate cuivreux..... 184
Uvate cuivrique..... ib.
Uvate mercureux..... ib.
Uvate argentique..... ib.
Uvate chromique..... ib.
Uvate antimonique..... ib.
Uvate antimonico-potassique..... ib.
Arsénio-uvates alcalins..... 186
Sel double potassique..... ib.
Sel double sodique..... ib.
Sel double ammonique..... 187
Acide pyruvique..... ib.
Pyruvates..... 191
Pyruvate potassique..... 192
Pyruvate sodique..... 193
Pyruvate lithique..... 194
Pyruvate ammonique..... ib.
Pyruvate barytique..... ib.
Pyruvate strontique..... ib.
Pyruvate calcique..... 195
Pyruvate magnésique..... ib.
Pyruvate aluminique..... ib.
Pyruvate glucique..... ib.
Pyruvate yttrique..... ib.
Pyruvate zirconique..... 196
Pyruvate thorique..... ib.
Pyruvate ferreux..... ib.
Pyruvate ferrique..... 197
Pyruvate cobaltique..... ib.
Pyruvate niccolique..... ib.
Pyruvate zincique..... 198
Pyruvate plombique..... ib.
Souspyruvate plombique..... 199
Pyruvate bismuthique..... 200
Pyruvate uranique..... ib.
Pyruvate cuivrique..... ib.
Pyruvate mercureux..... 201
Pyruvate mercurique..... ib.
Pyruvate argentique..... 202
Acide pyrotartrique..... 206
Pyrotartrates..... 208
Pyrotartrates potassiques. *a*. Sel neutre. ib.
Pyrotartrates sodiques. *a*. Sel neutre.. 209
Pyrotartrates ammoniques. *a*. Sel neutre..... ib.
Pyrotartrates barytiques. *a*. Sel neutre. ib.
Pyrotartrates calciques. *a*. Sel neutre.. ib.
Pyrotartrate manganeux..... ib.
Pyrotartrate ferrique..... ib.
Pyrotartrate plombique..... ib.
Pyrotartrate cuivrique..... ib.
Pyrotartrate mercureux..... ib.
Pyratartrate mercurique..... ib.
Pyrotartrate argentique..... 210
Pyrotartrate argenteux..... ib.
Transformations de l'acide pyrotartrique..... ib.
Acide lactique..... ib.
Lactates potassiques..... 218
Lactate barytique..... 219
Lactate calcique..... ib.
Lactate magnésique..... ib.

Pages.
Lactate aluminique..... 219
Lactate manganeux..... ib.
Lactate ferreux..... ib.
Lactate cobaltique..... 220
Lactate niccolique..... ib.
Lactate zincique..... 221
Lactate cadmique..... ib.
Lactate plombique..... ib.
Lactate cuivrique..... ib.
Lactate mercurique..... 222
Lactate argentique..... ib.
Lactate chromique..... ib.
Lactate antimonique..... ib.
Transformations de l'acide lactique?... ib.
Acide lactamique..... ib.
Lactamide..... 223
Lactide..... ib.
Lactone..... 225
Acide butyrique..... ib.
Butyrates..... 230
Butyrate potassique..... 231
Butyrate sodique..... ib.
Butyrate ammonique..... ib.
Butyrate barytique..... ib.
Butyrate strontique..... 232
Butyrate calcique..... ib.
Butyrate magnésique..... ib.
Butyrate zincique..... ib.
Butyrate ferreux..... ib.
Butyrate plombique..... ib.
Butyrate cuivrique..... 234
Butyrate mercureux..... ib.
Butyrate argentique..... ib.
Transformations de l'acide butyrique... ib.
1. Action du chlore..... ib.
2. Action des acides. Acide sulfurique. 236
3. Action de l'ammoniaque..... ib.
Acide méconique..... 237
Méconates..... 241
Méconate potassique..... ib.
Biméconate potassique..... ib.
Méconate sodique..... ib.
Méconate ammonique..... 242
Méconate barytique..... ib.
Méconate calcique..... ib.
Méconate magnésique..... ib.
Méconate yttrique..... ib.
Méconate ferreux..... ib.
Méconate plombique..... 243
Méconate stanneux..... ib.
Méconate cuivrique..... ib.
Méconate mercureux..... 244
Méconate mercurique..... ib.
Méconate argentique..... ib.
Transformations de l'acide méconique. ib.
Acide coménique..... 245
Coménates..... 247
Coménate potassique..... ib.
Coménate ammonique..... 248
Coménate ferrique..... ib.
Coménate plombique..... ib.
Coménate cuivrique..... ib.
Coménates argentiques. Sel neutre.... 249
Transformations de l'acide coménique. ib.
Acide pyrocoménique..... 250
Pyrocoménates..... 251

Pages.
Pyrocoménate calcique..... 251
Pyrocoménate ferrique..... 252
Pyrocoménate cuivrique..... ib.
Pyrocoménate argentique..... ib.
Acide paracoménique..... 253
Acide chélidonique..... 254
Chélidonates..... 258
Chélidonate potassique..... 259
Chélidonate sodique..... ib.
Bichélidonate sodique..... ib.
Quadrichélidonate..... ib.
Chélidonate ammonique..... ib.
Chélidonate barytique..... 260
Quadrichélidonate barytique..... ib.
Chélidonate strontique..... ib.
Chélidonate calcique..... ib.
Quadrichélidonate..... ib.
Chélidonate magnésique..... ib
Chélidonate ferreux..... ib.
Chélidonate zincique..... 261
Chélidonate plombique..... ib.
Chélidonate cuivrique..... ib.
Chélidonate argentique..... ib.
Transformations de l'acide chélidonique. 1. Action de la chaleur..... ib.
2. Action des acides. *a*. Acide sulfurique. 262
b. Acide nitrique..... ib.
3. Action des alcalis caustiques..... ib.
Acide chélidique..... 263
Chélidates..... 264
Chélidate potassique..... ib.
Chélidate barytique..... ib.
Chélidate calcique..... ib.
Chélidate ferrique..... 265
Chélidate plombique..... ib.
Chélidate argentique..... 266
Chélidate chromique..... ib.
Acide kinique..... 267
Kinates..... 270
Kinate potassique..... ib.
Kinate sodique..... ib.
Kinate yttrique..... ib.
Kinate ammonique..... ib.
Kinate barytique..... ib.
Kinate strontique..... ib.
Kinate calcique..... ib.
Kinate magnésique..... 271
Kinate manganeux..... ib.
Kinate zincique..... ib.
Kinate niccolique..... ib.
Kinate ferrique..... ib.
Kinate plombique..... ib.
Kinate cuivrique..... ib.
Kinate mercurique..... 272
Kinate argentique..... ib.
Transformations de l'acide kinique..... ib.
Acide bolétique..... 273
Bolétate potassique..... 274
Bolétate ammonique..... ib.
Bolétate barytique..... ib.
Bolétate calcique..... ib.
Bolétate aluminique..... ib.
Bolétate ferreux..... ib.
Bolétate ferrique..... ib.
Bolétate plombique..... ib.
Bolétate cuivrique..... ib.

Pages.
Bolétate argentique..... 274
Acide fungique..... ib.
Fungate potassique *et* fungate sodique..... 275
Fungate ammonique..... ib.
Fungate barytique..... ib.
Fungate calcique..... ib.
Fungate magnésique..... ib.
Fungate aluminique..... 276
Fungate zincique..... ib.
Fungate plombique..... ib.
Fungate argentique..... ib.
Acide kramérique..... ib.
Kramérate potassique..... 277
Kramérate sodique..... ib.
Kramérate ammonique..... ib.
Kramérate barytique..... ib.
Kramérate strontique..... ib.
Acide benzoïque..... 278
Benzoates..... 286
Benzoate potassique..... ib.
Benzoate sodique..... ib.
Benzoate lithique..... ib.
Benzoate ammonique..... ib.
Benzoate barytique..... 287
Benzoate strontique..... ib.
Benzoate calcique..... ib.
Benzoate magnésique..... ib.
Benzoate aluminique..... ib.
Benzoate glucique. *a*. Sel neutre..... ib.
Benzoate yttrique..... ib.
Benzoate zirconique..... 288
Benzoate céreux..... ib.
Benzoate manganeux..... ib.
Benzoate ferreux..... ib.
Benzoate ferrique..... ib.
Benzoate niccolique..... 289
Benzoate plombique..... ib.
Benzoate stanneux..... ib.
Benzoate bismuthique..... ib.
Benzoate cuivrique..... ib.
Benzoate mercureux..... 290
Sel mercurique..... ib.
Benzoate argentique..... ib.
Benzoate aurique *et* platinique..... ib.
Benzoate palladeux..... ib.
Sels chronique *et* uranique..... ib.
Transformations de l'acide benzoïque à l'aide des réactifs. *a*. Action des corps halogènes..... ib.
Brôme..... 292
b. Action des acides. 1. Acide sulfurique..... ib.
Benzosulfates..... 295
Benzosulfate potassique..... 296
Sels sodiques..... ib.
Sel barytique neutre..... ib.
Bibenzosulfates magnésique, ferreux, cobaltique *et* zincique..... ib.
Benzosulfate plombique..... ib.
Bibenzosulfate cuivrique..... ib.
Benzosulfate argentique..... ib.
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
Benzonitrates..... 298
Benzonitrate potassique..... ib.
Benzonitrate sodique..... 299

Pages.
Benzonitrate ammonique..... 299
Benzonitrate barytique..... ib.
Benzonitrate strontique..... ib.
Benzonitrate calcique..... ib.
Benzonitrate zincique..... ib.
Benzonitrate manganeux..... ib.
Benzonitrate plombique..... ib.
Benzonitrate cuivrique..... ib.
Benzonitrate argentique..... ib.
Action de l'acide sulfurique sur l'acide benzonitrique..... ib.
Benzimates..... 301
Transformations de l'acide benzimique. 302
c. Action de la chaleur..... ib.
Oxyde benzoïque..... ib.
Transformations de l'oxyde benzoïque.
a. Action du chlore..... 303
b. Action de l'hydrate potassique..... 304
Benzamide..... ib.
Transformations de la benzamide..... 307
Chlorure benzoïlique..... ib.
Bromure benzoïlique..... 309
Iodure benzoïlique..... ib.
Cyanure benzoïlique..... 310
Sulfure benzoïlique..... 311
Nitrure benzoïlique..... ib.
Acide parabenzoïque..... 313
Acides spireux et spirique..... 314
1. *Acide spireux*..... 316
Spirites..... 318
Spirite potassique. a. Sel neutre..... ib.
b. Bispirite potassique..... 319
Spirites sodiques. a. Sel neutre..... ib.
Spirites ammoniques. a..... ib.
b. bispirite ammonique..... ib.
Spirite barytique..... 320
Spirites manganeux et zinciques..... ib.
Spirite ferrique..... ib.
Spirite plombique..... ib.
Spirite cuivrique..... ib.
Spirite argentique..... ib.
Transformations de l'acide spireux. 1. Action de l'air ou du gaz oxygène.... 321
2. Action des corps halogènes. a. Chlore. ib.
Chlorospirite potassique..... 322
Chlorospirite barytique..... ib.
Chlorospiramide..... 323
b. Action du brôme..... ib.
c. Action de l'iode..... 325
3. Action des acides. Acide sulfurique. ib.
Acide nitrique..... ib.
4. Action des alcalis. a. Hydrate potassique..... 326
b. Ammoniaque..... ib.
Spirimide cuivrique..... 327
5. Distillation sèche du spirite cuivrique. 328
2. *Acide spirique*..... 330
Spirates..... 332
Spirate potassique..... ib.
Spirate ammonique..... ib.
Spirate barytique..... 333
Spirate strontique..... ib.
Spirate calcique..... ib.
Spirate magnésique..... ib.
Spirate zincique..... ib.
Spirate plombique..... ib.

Pages.
Spirate cuivreux..... 333
Spirate cuivrique..... ib.
Spirate argentique..... 334
Transformations de l'acide spirique. 1. Action du chlore et du brôme..... ib.
Acide bromospirique..... ib.
Acide bibromospirique..... 335
Bibromospirate potassique..... ib.
Tribromospirite..... 336
Acides chlorospiriques..... ib.
2. Action des acides. a. Acide sulfurique..... ib.
b. Acide nitrique..... 337
c. Acide chlorhydrique *et* chlorate potassique..... ib.
3. Action de l'ammoniaque..... ib.
Acide cinnamique..... 338
Cinnamates..... 340
Cinnamate potassique..... 341
Cinnamate sodique..... ib.
Cinnamate ammonique..... ib.
Cinnamate barytique..... ib.
Cinnamate strontique..... ib.
Cinnamate calcique..... ib.
Cinnamate magnésique..... ib.
Cinnamate ferreux..... 342
Cinnamate ferrique..... ib.
Cinnamate cobaltique *et* cinnamate nicolique..... ib.
Cinnamate zincique..... ib.
Cinnamate plombique..... ib.
Cinnamate stannique *et* cinnamate bismuthique..... ib.
Cinnamate cuivrique..... ib.
Cinnamate mercureux..... ib.
Cinnamate argentique..... ib.
Cinnamate uranique..... ib.
Cinnamate antimonico-potassique..... ib.
Transformations de l'acide cinnamique. 1. Action des corps halogènes..... 343
2. Action des acides. a. Acide sulfurique. ib.
Sulfocinnamates..... 344
Sulfocinnamate potassique..... ib.
Sulfocinnamates barytiques. Sel neutre. 345
Sulfocinnamate argentique..... ib.
b. Action de l'acide nitrique..... ib.
Acide nitrocinnamique..... ib.
3. Action du suroxyde plombique..... 347
4. Action de l'ammoniaque..... ib.
Acide myroxylique..... ib.
Myroxylates..... 349
Myroxylate barytique..... ib.
Myroxylate calcique..... ib.
Myroxylate plombique..... ib.
Myroxylate argentique..... ib.
Acide ulmarique..... ib
Ulmarates..... 350
Transformations de l'acide ulmarique.. 351
1. Action des corps halogènes..... ib.
2. Action des acides. Acide sulfurique. ib.
Acide nitrique..... ib.
Acide chlorhydrique..... 352
Acide diptérique..... ib.
Transformations de l'acide diptérique. 1. Action des corps halogènes..... 354
2. Action de l'acide nitrique..... ib.

Pages.
3. Action de la potasse caustique..... 355
Acide coumarique..... ib.
Acide benzilique..... 356
Benzilates..... 358
Benzilate potassique..... ib.
Benzilate plombique..... ib.
Benzilate argentique..... ib.
Acide stilbique..... 359
Acide stilbésique..... 360
Acide valérianique..... 361
Valérianates..... 366
Valérianate potassique..... 367
Valérianate sodique..... ib.
Valérianate ammonique..... ib.
Valérianate barytique..... ib.
Valérianate strontique..... ib.
Valérianate calcique..... 368
Valérianate magnésique..... ib.
Valérianate aluminique..... ib.
Valérianate glucique..... ib.
Valérianate zirconique..... ib.
Valérianate cérique..... ib.
Valérianates lanthanique *et* didymique. ib.
Valérianate manganeux..... ib.
Valérianate ferreux..... ib.
Valérianate zincique..... ib.
Valérianate cadmique..... 369
Valérianate cobaltique..... ib.
Valérianate niccolique..... ib.
Valérianate plombique..... ib.
Valérianate cuivrique..... ib.
Valérianate mercurique..... ib.
Valérianate argentique..... ib.
Valérianate uranique..... 370
Transformations de l'acide valérianique.
1. Action des corps halogènes..... ib.
Acide chlorovalérique..... ib.
Acide bichlorovalérique..... 371
2. Action des acides. Acide sulfurique. ib.
Acide angelique..... 372
Anglicates..... 373
Anglicate calcique..... ib.
Angélicate ferrique..... 374
Angélicate plombique..... ib.
Angélicate argentique..... ib.
Transformations de l'acide angélique... ib.
Acides du tan..... 375
1. *Acide gallotannique*..... ib.
Gallotannates..... 386
Gallotannate potassique..... 387
Gallotannate sodique..... 388
Gallotannate ammonique..... ib.
Gallotannate barytique..... 389
Gallotannate strontique..... ib.
Gallotannate calcique..... ib.
Gallotannate magnésique..... ib.
Gallotannates de fer. Sels ferreux..... 390
Gallotannate zincique..... ib.
Gallotannate stanneux..... ib.
Gallotannate plombique..... 391
Gallotannate cuivrique..... ib.
Gallotannate mercureux..... 392
Gallotannate mercurique..... ib.
Gallotannate argentique..... ib.
Tannate antimonique..... ib.
Acide gallotannique en combinaison avec d'autres acides..... 394
Action de l'acide sulfurique..... ib.
Acide nitrique..... 395
Action de l'acide borique..... ib.
Transformations de l'acide gallotannique. 1. Aux dépens de l'air..... 396
2. Action des corps halogènes..... 397
3. Action des acides..... ib.
4. Action des alcalis..... ib.
5. Action de la chaleur..... 398
A. *Acide rufitannique*..... 399
B. *Acide gallique*..... 401
Gallates..... 407
Gallate potassique..... 408
Gallate sodique..... ib.
Gallate ammonique..... ib.
Gallate barytique..... 409
Gallate strontique..... 410
Gallate calcique..... ib.
Gallates magnésiques. *a*. Sel neutre... ib.
Gallate aluminique..... 411
Gallate manganeux..... ib.
Gallate ferreux..... ib.
Gallate cobaltique..... 412
Gallate niccolique..... ib.
Gallate zincique..... 413
Gallate stanneux..... ib.
Gallate plombique..... ib.
Gallate cuivreux..... 414
Gallate mercureux..... ib.
Gallate mercurique..... ib.
Gallate argentique..... ib.
Gallate antimonique..... 415
Transformations de l'acide gallique.... ib.
1. Action des corps halogènes..... ib.
2. Action des acides. *a*. Action de l'acide sulfurique..... ib.
Acide rufigallique..... 416
Rufigallates..... ib.
b. Action de l'acide nitrique..... 417
3. Action des alcalis caustiques..... ib.
4. Action des sels barytiques et calciques. *a*. Action du carbonate calcique ou barytique..... 418
b. Action du chlorure calcique..... ib.
5. Action de la chaleur..... ib.
C. *Acide pyrogallique*..... 419
Pyrogallates..... 421
Pyrogallate potassique..... ib.
Pyrogallate sodique..... ib.
Pyrogallate ammonique..... ib.
Pyrogallate plombique..... 422
Pyrogallate plombique..... ib.
Pyrogallate stanneux..... ib.
Pyrogallate uranique..... ib.
Pyrogallate bismuthique..... ib.
Pyrogallate antimonique..... 423
D. *Acide apogallique*..... ib.
E. *Acide lutéotannique*..... 424
F. *Acide ellagique*..... 425
Ellagates..... 429
Ellagate potassique..... ib.
Sous-gallate potassique..... ib.
Ellagate sodique..... 430
Ellagate ammonique..... ib.
Ellagate barytique..... ib.

Pages.
Ellagate calcique..... 430
Ellagate ferroso-ferrique..... ib.
Ellagate plombique..... 431
Transformations de l'acide ellagique... ib.
1. Action des acides..... ib.
a. Acide nitrique..... ib.
2. Action des alcalis caustiques..... ib.
2. *Acide kinotannique*..... 433
3. *Acide mimotannique*..... 436
Transformations de l'acide mimotannique par l'influence de l'air ..... ib.
A. *Acide catéchucique*..... 439
Catéchucates..... 444
Transformations de l'acide catéchucique. 446
1. Action de l'air..... ib.
2. Action du chlore..... ib.
3. Action des acides..... ib.
a. Acide sulfurique concentré..... ib.
b. Acide nitrique..... ib.
4. Action des alcalis..... ib.
a. Carbonates..... ib.
Acide rufocatéchucique..... 447
b. Action des alcalis caustiques..... ib.
Acide catéchumique..... ib.
Catéchumates potassiques..... 448
a. Bisel..... ib.
b. Sel neutre..... 449
5. Action de la distillation sèche..... ib.
B. *Acide pyrocatéchucique*..... ib.
C. *Acide coccotannique*..... 451
D. *Acide cafétannique*..... 453
Acide caféique..... 454
Caféate potassico-caféique..... 456
Caféate plombique..... 458
Caféate argentique..... ib.
6. *Acide quercitrotannique et acide quercitrique*..... ib.
7. Des tannins (acides tanniques) en général..... 461
Acide verdique..... 463
Acide digitalique..... 464
Digitalates..... 465
Transformations de l'acide digitalique. 466
Digitalate potassique..... ib.
Sel sodique..... ib.
Sels barytique, calcique et magnétique. ib.
Sel zincique..... ib.
Sel ferreux..... ib.
Sel ferrique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Transformations de l'acide digitalique.. ib.
Acides rouges contenus dans les fleurs du *pupaver rhœas* et d'autres espèces de pavot..... ib.
Acide rhéadique..... 467
Rhéadates..... 468
Rhéadate potassique..... ib.
Sels sodique et ammonique..... ib.
Sels barytique et calcique ..... ib.
Sel magnésique..... ib.
Sel aluminique..... ib.
Sel ferreux..... 469
Sel ferrique..... ib.
Sel zincique..... ib.

Pages.
Sel stannique..... 469
Sel plombique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel mercureux..... ib.
Sel argentique..... ib.
Transformations de l'acide rhéadique.. ib.
a. Action du chlore..... ib.
b. Action de l'acide sulfurique étendu. ib.
c. Action de l'acide sulfurique concentré..... 470
d. Action de l'acide nitrique..... ib.
e. Action du sulfide hydrique..... 471
f. Action de l'hydrate potassique..... ib.
Acide papavérique..... ib.
Papavérates..... 472
Papavérates potassique, sodique, ammonique, barytique et calcique..... ib.
Papavérate plombique..... ib.
Papavérate argentique..... ib.
Acide caïncique..... ib.
Transformations de l'acide caïncique par les acides..... 474
Acide euphorbique..... ib.
Acide bébirique..... 475
Acide gaïacique..... 476
Acide sabadillique..... ib.
Acide hémidesmique..... 477
Acide coccognidique..... 478
Acide myronique..... ib.
Myronates..... 479
Myronate potassique..... 480
Myronates sodique, ammonique et barytique..... ib.
Transformations de l'acide myronique. ib.
Acide kinovique..... ib.
Acide rutique..... 482
Rutates..... 484
Transformations de l'acide rutique.... 485
Acide esculique..... ib.
Transformations de l'acide esculique.. 488
a. Action de l'hydrate potassique..... ib.
Acide saponique..... ib.
Saponates alcalins..... ib.
b. Action de l'acide chlorhydrique..... 489
c. Action de l'acide nitrique..... ib.
Acide polygalique..... ib.
Transformations de l'acide polygalique par les acides..... 490
Acide santonique..... 491
Santonates..... 494
Santonate potassique..... ib.
Santonate sodique..... ib.
Santonate ammonique..... ib.
Santonate calcique..... ib.
Santonate barytique..... 495
Sel magnésique..... ib.
Sel aluminique..... ib.
Sels zincique, ferreux et cuivrique.... ib.
Sel ferrique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Sel mercureux..... ib.
Sel mercurique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Transformations de l'acide santonique. ib.
1. Action de la lumière du soleil..... ib.
2. Action des corps halogènes..... 496

Pages.
a. Gaz chlore 496
b. Iode ..... *ib.*
3. Action des acides ..... *ib.*
Acide anémonique 499
Anémonate argentique 508
Transformations de l'acide anémonique. *ib.*
1. Action de l'eau ..... *ib.*
2. Action des alcalis ..... *ib.*
Acide anémoninique 501
Acide picrotoxique 502
Acide rhéique 506
Transformations de l'acide picrotoxique. 505
Transformations de l'acide rhubarbarique 509
4. Action de la distillation sèche 196
Acide usnéique ..... *ib.*
Usnéates 511
Usnéate potassique ..... *ib.*
Usnéate sodique ..... *ib.*
Usnéate ammonique 512
Usnéate barytique ..... *ib.*
Usnéate plombique ..... *ib.*
Transformations de l'acide usnéique ..... *ib.*
Alcali caustique concentré 513
Acide usnéinique ..... *ib.*
Acide porrique 514
Mode de préparation ..... *ib.*
Porrates 517
Porrate potassique ..... *ib.*
Porrate ammonique ..... *ib.*
Porrates barytique *et* calcique 518
Porrate magnésique ..... *ib.*
Porrates manganeux, zincique *et* niccolique ..... *ib.*
Porrate ferreux ..... *ib.*
Porrate ferrique ..... *ib.*
Porrate plombique 519
Porrate cuivrique ..... *ib.*
Porrate mercurique ..... *ib.*
Porrate argentique ..... *ib.*
Transformations de l'acide porrique ..... *ib.*
1. Action des corps halogènes ..... *ib.*
Acide chloroporrique ..... *ib.*
Acide bromoporrique 520
2. Action des acides 521
a. Acide sulfurique concentré ..... *ib.*
Acide porrosulfurique ..... *ib.*
Porronitrates 523
b. Action de l'acide chlorhydrique 524
a. Action de l'acide nitrique ..... *ib.*
Acide porronitrique ..... *ib.*
Acide cocconitrique 525
Acide styphnonitrique ..... *ib.*
3. Action de la chaleur ..... *ib.*
Transformations du porron 526
Action des corps halogènes ..... *ib.*
b. Action de l'acide nitrique 527
a. Acide porronitrique ..... *ib.*
Porronitrates 528
b. Acide oxyporronitrique ..... *ib.*
Acide lécanorique 529
Lécanorates 531
Transformations de l'acide lécanorique. 532
Orcine ..... *ib.*
Transformations de l'orcine 535
1. Action de l'air ..... *ib.*

Pages.
2. Action des corps halogènes 535
1. Action des acides oxydants 536
2. Bichromate potassique ..... *ib.*
3. Action des alcalis ..... *ib.*
a. Alcalis fixes ..... *ib.*
b. Ammoniaque 537
Acide orcéique ..... *ib.*
Orcéates 538
Acide parellique 539
Transformation de l'acide parellique 541
Acide roccellique ..... *ib.*
Roccellate potassique 543
Roccellate ammonique ..... *ib.*
Roccellate calcique ..... *ib.*
Acide cétrarique ..... *ib.*
Transformations de l'acide cétrarique 547
a. Acide sulfurique ..... *ib.*
b. Acide chlorhydrique ..... *ib.*
c. Acide nitrique concentré 548
Acide lichéstéarique ..... *ib.*
Lichéstéarates 549
Lichéstéarate potassique ..... *ib.*
Lichéstéarate sodique ..... *ib.*
Lichéstéarate ammonique ..... *ib.*
Lichéstéarate barytique ..... *ib.*
Lichéstéarate plombique ..... *ib.*
Lichéstéarate argentique 550
Transformations de l'acide lichéstéarique ..... *ib.*
Acide digitoléique ..... *ib.*
Digitoléates 551
Digitoléate potassique ..... *ib.*
Digitoléate sodique ..... *ib.*
Digitoléate barytique ..... *ib.*
Digitoléate calcique ..... *ib.*
Digitoléate ferreux ..... *ib.*
Digitoléate zincique ..... *ib.*
Digitoléate niccolique ..... *ib.*
Digitoléate cobaltique ..... *ib.*
Digitoléate plombique ..... *ib.*
Sel cuivrique ..... *ib.*
Sel mercurique ..... *ib.*
Sel argentique ..... *ib.*
Sel antimonique ..... *ib.*
Acides remarquables comme produit de transformation de matières végétales 552
I. *Acides provenant de l'influence des acides sur les matières végétales* ..... *ib.*
Acide picramygdalique 553
Picramygdalates 554
Picramygdalates potassique, sodique et ammonique 555
Picramygdalate barytique ..... *ib.*
Picramygdalate magnésique ..... *ib.*
Picramygdalate argentique ..... *ib.*
Transformations de l'acide picramygdalique ..... *ib.*
Acide opianique ..... *ib.*
Opianates 557
Opianate ammonique ..... *ib.*
Opianate barytique ..... *ib.*
Opianate plombique ..... *ib.*
Opianate argentique 558
Transformations de l'acide opianique ..... *ib.*
1. Action du chlore ..... *ib.*
2. Action de la fusion ..... *ib.*

Pages.
3. Action de l'acide sulfureux..... 558
Acide opiasulfureux..... 559
Opiasate barytique..... ib.
Opiasulfite plombique..... ib.
Transformations de l'acide opiasulfureux..... 560
4. Action du sulfide hydrique..... ib.
Acide sulfopianique..... ib.
5. Action du suroxyde plombique et de l'acide sulfurique..... 561
Acide hémipinique..... ib.
Hémipinates..... 563
Hémipinate ammonique..... ib.
Hémipinates plombique et argentique.. ib.
6. Action de l'ammoniaque..... 564
Oppiammon..... ib.
Acide xanthopénique..... 565
Acide saccharique..... 566
Saccharates..... 569
Saccharates potassiques..... ib.
a, Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... ib.
Saccharates sodiques..... ib.
a, Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... 570
Saccharates ammoniques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... ib.
Saccharate barytique..... ib.
Saccharate calcique..... ib.
Saccharate magnésique..... ib.
Saccharate magnésico-potassique..... ib.
Saccharate ferreux..... ib.
Saccharate ferrique..... 571
Saccharate zincique..... ib.
Saccharate cadmique..... ib.
Saccharate plombique..... ib.
Sel double obtenu avec le nitrate plombique..... ib.
Sel double obtenu par l'acétate plombique..... 572
Saccharate bismuthique..... ib.
Saccharate cuivrique..... ib.
Saccharate argentique..... ib.
Transformations de l'acide saccharique. ib.
Acide sulfurique concentré..... ib.
Acide nitrique..... 573
Hydrate potassique..... ib.
Acide mucique..... ib.
Acide mucique..... 574
Mucates..... ib.
Mucate potassique..... 575
Mucate sodique..... ib.
Mucate lithique..... ib.
Mucate ammonique..... ib.
Mucate barytique..... ib.
Sels strontique et calcique..... ib.
Sel magnésique..... ib.
Mucate aluminique..... 577
Mucate plombique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel mercureux..... ib.
Sel argentique..... ib.
Transformations de l'acide mucique... ib.
Acide pyromucique..... 578
Pyromucates..... 579
Pyromucate potassique..... 580
Sel sodique..... ib.
Sel ammonique..... ib.
Sels barytique, strontique et calcique. ib.
Sel zincique..... ib.
Sel ferreux..... ib.
Sel ferrique..... ib.
Sel manganeux..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Sel stanneux..... 581
Sel argentique..... ib.
Transformations de l'acide pyromucique..... ib.
Acide subérique..... ib.
Subérates..... 584
Sel potassique..... ib.
Sel sodique..... ib.
Sel ammonique..... ib.
Sel barytique..... ib.
Sel strontique..... ib.
Sel calcique..... 585
Sel magnésique..... ib.
Sel aluminique..... ib.
Sel manganeux..... ib.
Sel zincique..... ib.
Sel ferreux..... ib.
Sel ferrique..... ib.
Sel cobaltique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel uranique..... ib.
Sels stanneux, mercureux et argentique. ib.
Subérates plombiques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Sous-sel..... ib.
Transformations de l'acide subérique.. ib.
Transformations du subéron..... 586
Acide camphorique..... ib.
Mucate ammonique..... ib.
Acide hydraté..... 589
Camphorates..... 590
Camphorate potassique..... ib.
Camphorate sodique..... ib.
Camphorates ammoniques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Sesquicamphorate..... ib.
Camphorate barytique..... ib.
Camphorate strontique..... 591
Camphorate calcique..... ib.
Camphorate magnésique..... ib.
Camphorate manganeux..... ib.
Camphorate ferrique..... ib.
Camphorate niccobique..... ib.
Camphorates zincique, plombique, stanneux, argentique et mercureux.. ib.
Camphorate cuivrique..... ib.
Camphorate uranique..... ib.
Camphorate platinique..... ib.
Transformations de l'acide camphorique. ib.
1. Corps halogènes..... ib.
2. Acide sulfurique..... ib.
Acide camphosulfurique..... 592
Sulfocamphorates..... 593
Sulfocamphorate potassique..... 594
Sulfocamphorate ammonique..... ib.
Sulfocamphorate barytique..... ib.

Pages.
Sulfocamphorate plombique..... 594
Sulfocamphorate cuivrique..... ib.
Sulfocamphorate argentique..... ib.
Transformations de l'acide sulfocamphorique..... ib.
Acide sulfurique concentré..... 595
3. Action de l'ammoniaque..... ib.
Acide camphamique..... ib.
Camphamates..... 596
Camphamate ammonique..... ib.
Camphamate plombique..... ib.
Camphamate argentique..... 597
Transformations de l'acide camphamique par la chaleur..... ib.
Camphimide..... ib.
Acide térébique..... 598
Térébates..... 600
Térébate plombique..... ib.
Térébate argentique..... ib.
Transformations de l'acide térébique.. ib.
Acide pyrotérébique..... ib.
Pyrotérébates..... 601
Acide draconique..... ib.
Draconates..... 604
Draconate potassique..... ib.
Draconate sodique..... ib.
Draconate ammonique..... ib.
Draconate barytique..... ib.
Draconate strontique..... ib.
Draconate calcique..... ib.
Draconate magnésique..... ib.
Draconate alumineux..... 605
Draconate manganeux..... ib.
Draconate ferreux..... ib.
Draconate zincique..... ib.
Draconates cobaltique et niccolique... ib.
Draconate cuivrique..... ib.
Draconates plombique, mercurique et argentique..... ib.
Transformations de l'acide draconique. ib.
1. Action de l'acide nitrique..... ib.
Acide draconitrique..... ib.
Draconitrates..... 606
Draconate ammonique..... ib.
Terres alcalines..... ib.
Draconitrates manganeux et zincique.. ib.
Draconates ferrique, cuivrique, plombique et argentique..... ib.
Sels niccolique, cobaltique et mercurique..... ib.
Acide nitrodraconique..... 607
Nitrodraconates..... 608
Nitrodraconate ammonique..... ib.
Sels barytiques..... ib.
Sels strontiques..... ib.
Sels calciques..... ib.
Sels manganeux..... ib.
Sels ferriques..... ib.
Sels zinciques..... ib.
Sels cuivriques..... ib.
Sels plombiques, argentiques et mercuriques..... ib.
Sels magnésique, niccolique et cobaltique..... ib.
2. Action des corps halogènes..... 609
a. Gaz chlore..... ib.

Pages.
Acide chlorodraconasique..... 609
Acide dracochlorique..... ib.
b. Action du brôme..... ib.
Acide naphthalique..... 612
Naphthalates..... 614
Naphthalate potassique..... ib.
Naphthalate sodique..... ib.
Naphthalates ammoniques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... ib.
Naphthalates barytique et calcique.... ib.
Naphthalate zincique..... ib.
Naphthalate plombique..... ib.
Naphthalate argentique..... 615
Transformations de l'acide naphthalique..... ib.
1. Action de l'ammoniaque..... ib.
Acide naphthalamique..... ib.
Naphthalimide..... 616
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
Acide cristallin hydraté..... 618
Nitrophthalates..... ib.
Nitrophthalates ammoniques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... 619
Sel barytique..... ib.
Sels strontique et calcique..... ib.
Sels plombique et mercureux..... ib
Sel plombique..... ib.
Transformations de l'acide nitrophthalique..... ib.
Acides copulés, résultant de l'action de l'acide nitrique sur plusieurs corps organiques..... ib.
Acide nitranilique..... ib.
Nitranilates..... 622
Sel potassique..... 623
Nitranilate sodique..... ib.
Nitranilate ammonique..... ib.
Nitranilate barytique..... ib.
Anilates strontique, calcique et magnésique..... ib.
Anilate plombique neutre..... 624
Sel ferrique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel mercurique..... ib.
Nitranilate argentique..... ib.
Transformations de l'acide nitranilique. ib.
Acide nitropicrique..... 625
Nitropicrates..... 628
Sel potassique..... ib.
Sel sodique..... 629
Sel ammonique..... ib.
Sel barytique..... ib.
Nitropicrate strontique..... ib.
Sel calcique..... 630
Sel magnésique..... ib.
Nitropicrates plombiques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Sesquisel..... ib.
c. Sel monobasique..... ib.
d. Sel bibasique..... ib.
e. Sel quadribasique..... ib.
Nitropicrate cuivrique..... 631
Sels ferreux, ferrique, cobaltique et mercurique..... ib.

Pages.
Sel mercureux..... 631
Sel argentique..... ib.
Transformation de l'acide nitropicrique. ib.
1. Action de l'oxyde ferreux..... ib.
Nitrohématates..... 632
Nitrohématate ammonique..... ib.
Sel barytique..... ib.
Sel plombique..... 633
2. Action du sulfide hydrique..... ib.
Acide nitrostyphniqué..... ib.
Nitrostyphnates..... 637
Nitrostyphnates potassiques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
Nitrostyphnate sodique..... 638
Nitrostyphnates ammoniques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
Nitrostyphnate barytique..... ib.
Nitrostyphnate strontique..... ib.
Nitrostyphnate calcique..... ib.
Nitrostyphnate magnésique..... ib.
Nitrostyphnate manganeux..... 639
Nitrostyphnate ferreux..... ib.
Nitrostyphnate cobaltique..... ib.
Nitrostyphnate niccolico-potassique... ib.
Nitrostyphnate zincique..... ib.
Nitrostyphnate plombique..... ib.
Nitrostyphnate cuivrique..... 640
Nitrostyphnate cuprico-potassique..... ib.
Nitrostyphnate cuprico-ammonique..... ib.
Nitrostyphnate argentique..... ib.
Transformations de l'acide nitrostyphnique..... ib.
1. Action des corps réductifs..... ib.
2. Action des acides..... 641
II. *Acides produits par l'action des bases salifiables sur des matières organiques*..... ib.
Acide amygdalique..... ib.
Amygdalates..... 642
Sel barytique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Acide aspartique..... 643
Aspartates..... 645
Aspartate potassique..... ib.
Aspartate sodique..... ib.
Aspartate ammonique..... ib.
Aspartate barytique..... 646
Aspartate calcique..... ib.
Aspartate magnésique..... ib.
Aspartate zincique..... ib.
Aspartate niccolique..... ib.
Aspartate cuivrique..... ib.
Acide glucique..... ib.
Glucates..... 648
Glucates calciques..... ib.
a. Sel neutre..... ib.
b. Bisel..... ib.
Glucates plombiques..... 649
a. Sel neutre..... ib.
b. Sursel..... ib.
Glucate cuivrique..... ib.
Glucates mercureux et argentique..... ib.
Transformations de l'acide glucique... ib.
a. Action des acides concentrés..... ib.
b. Action de l'air..... ib.

Pages.
Acide apoglucique..... 649
Apoglucates..... 650
Apoglucate calcique..... ib.
Apoglucate plombique..... ib.
Apoglucate cuivrique..... ib.
Apoglucate argentique..... ib.
Transformations de l'acide apoglucique. ib.
1. Action du chlore..... ib.
2. Action des acides..... ib.
a. Acide sulfurique..... ib.
b. Acide nitrique..... ib.
Acide glycérique..... ib.
Glycérates..... 653
Glycérate sodique..... ib.
Glycéro-acétate sodique..... ib.
Glycérate argentique..... ib.
Glycéro-acétate argentique..... 654
Oxyde glycérique..... ib.
Transformations de l'acide glycérique par l'oxydation..... 655
Acide campholique..... ib.
Campholates..... 657
Campholate calcique..... ib.
Campholate argentique..... ib.
Transformations de l'acide campholique..... ib.
III. *Acides produits par la distillation sèche des matières végétales*..... 658
Acide phanolique..... ib.
Acide carbolique..... ib.
Hydrate de phényle..... ib.
Phanolate ammonique..... 663
Phanolate barytique..... ib.
Phanolate calcique..... ib.
Phanolate plombique..... ib.
Oxydes de mercure et d'argent..... 664
Transformations de l'acide phanolique. ib.
1. Action des corps halogènes..... ib.
a. Chlore..... ib.
Acide trichlorophanolique..... 665
Trichlorophanolates..... 666
Sel potassique..... 667
Sel sodique..... ib.
Sel ammonique..... ib.
Sel barytique..... ib.
Sel calcique..... ib.
Sel aluminique..... ib.
Sel ferreux et sel ferrique..... ib.
Sel niccolique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sels plombique, mercureux et argentique..... ib.
Transformations de l'acide trichlorophanolique..... ib.
b. Action du brôme..... ib.
2. Action des acides..... 668
a. Acide sulfurique concentré..... ib.
Acide sulfophanolique..... ib.
Sulfophanolate ammonique..... ib.
Sulfophanolate barytique..... 669
b. Action de l'acide nitrique..... ib.
Acide nitrophanolique..... ib.
Nitrophanolates..... 671
Nitrophanolate potassique..... ib.
Nitrophanolate sodique..... ib.
Nitrophanolate ammonique..... ib.

	Pages.
Nitrophanolate barytique	671
Nitrophanolate strontique	672
Nitrophanolate calcique	*ib.*
Nitrophanolate aluminique	*ib.*
Nitrophanolate cobaltique	*ib.*
Nitrophanolate plombique	*ib.*
Nitrophanolate cuivrique	*ib.*
Nitrophanolate argentique	672
Transformations de l'acide nitrophanolique	*ib.*
c. Action de l'acide chromique	673
3. Action des oxydes	*ib.*
Acide rosolique	*ib.*
Table atomique des acides organiques	675

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUIÈME.